

Année 1966

N° d'ordre : 233

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Louis REYMONET

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude du Diborane
et de ses dérivés Halogénés**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

R. COHEN-ADAD

} Examinateurs

Année 1966

N° d'ordre : 233

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Louis REYMONET

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude du Diborane
et de ses dérivés Halogénés**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

R. COHEN-ADAD

} Examinateurs

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

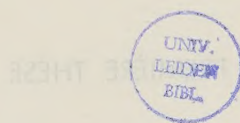
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN-LOUIS REYMONET

Ingénieur E. C. P.

Chimie et Mécanique



Contribution à l'étude du Diphenyl
et de ses dérivés Halogénés

DOCTEUR-INGÉNIEUR

Présentée devant la Faculté

Soutenue le 2 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

Président

MM. R. A. RAY

J. CHELIERON

Examinateur

R. COHEN-ADAD

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie

MM. CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUEILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
CAUMIE	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAT	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERRON	Mathématiques
LAFOREGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle MATTEOT	Physique
GEVIN	Géologie générale

MM. PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCQ	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale

MM. PORTHAULT
VALLET

Chimie C.S.U.
Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

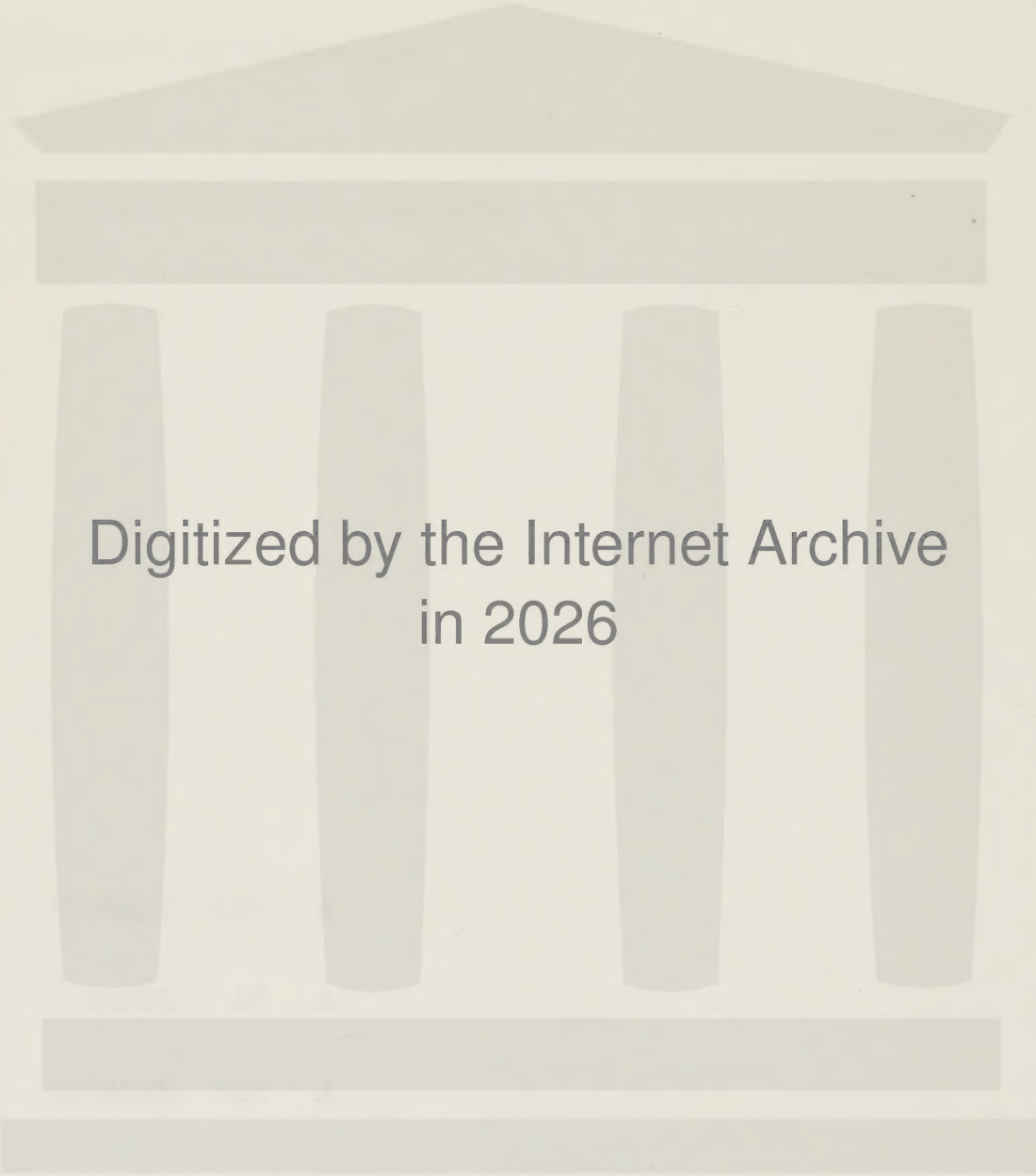
Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0017

A Monsieur J. CUEILLERON

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES

Hommage de profond respect et de vive gratitude

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur J. CUEILLERON , à qui nous exprimons notre reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a guidé nos recherches.

Nous présentons à Monsieur le Professeur R. PÂRIS nos très vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury.

Nous prions Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD qui a bien voulu faire partie de ce jury et nous donner le sujet de la seconde Thèse, d'accepter l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. GAUTHIER qui a bien voulu mettre son spectrophotomètre à notre disposition.

Nous remercions également la Direction du Service des Poudres et la Direction des Recherches et Moyens d'Essais pour leur aide matérielle.

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

HISTORIQUE.

L'existence des hydrures de bore fut prouvée en 1878 par F. JONES et R.L. TAYLOR (1 - 2) : la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur du borure de magnésium donnait un gaz qui, par décomposition thermique libérait du bore ; d'après les mesures de densité gazeuse les auteurs lui donnèrent la formule BH_3 . Ces résultats furent corroborés par plusieurs chercheurs, dont MOISSAN, SABATIER, et RAMSAY, mais une étude vraiment systématique des gaz obtenus par l'hydrolyse acide du borure de magnésium ne fut entreprise qu'aux environs de 1910 par Alfred STOCK. La première de ses publications date de 1912 (3) ; les résultats de vingt années de recherches exposés dans son livre "The Hydrides of Boron and Silicon" (4) permirent à STOCK de montrer l'existence de six hydrures du bore, de formules : B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , $B_{10}H_{14}$ et de supposer l'existence d'un corps de formule B_6H_{12} et d'hydrures solides de composition mal définie.

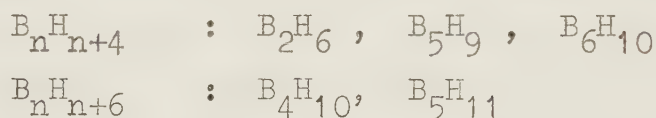
Les hydrures de bore ont soulevé, en tant que carburants pour fusées, un grand intérêt aux Etats-Unis où, en 1952, le Département de la Défense, en finançant le projet ZIP donnait à leur étude une impulsion décisive.

C'est ainsi que, outre un grand nombre de résultats

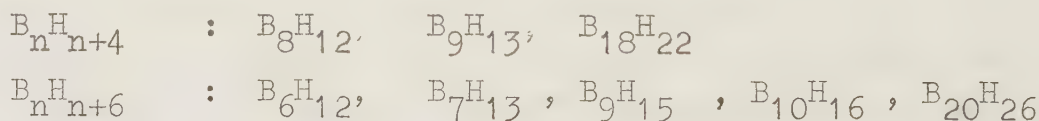
obtenus dans le domaine de la recherche appliquée, des études fondamentales permirent d'isoler de nouveaux hydrures et d'en déterminer la structure ; on obtint successivement les hydrures de formules : B_9H_{13} (5), B_8H_{12} (6) dont l'existence avait été supposée vingt ans auparavant (7), B_7H_{15} (8), B_7H_{13} (9), $B_{10}H_{16}$ (10), B_9H_{15} (11), $B_{18}H_{22}$ (14), i. $B_{18}H_{22}$ (15) qui fournit le premier exemple d'isomérisie des hydrures de bore, $B_{20}H_{16}$ (16 - 17) qui est le premier terme contenant plus d'atomes de bore que d'hydrogène. Entre temps l'existence de B_6H_{12} était confirmée (18).

STRUCTURE ET SYSTEMATIQUE

L'analogie entre les hydrures de bore et les hydrocarbures avait suggéré une classification rappelant celle des hydrocarbures en alcanes, alcènes et alcynes; c'est ainsi que WIBERG a proposé (19) de diviser les hydrures de bore connus en deux familles :



Les hydrures de la série B_nH_{n+4} étaient qualifiés de stables, les autres d'instables ; la plupart des hydrures découverts depuis 1950 entrent bien dans cette classification :



cependant B_7H_{15} et $B_{20}H_{16}$ ne peuvent figurer dans ces deux séries.

Il n'existe actuellement aucune nomenclature officielle pour les hydrures de bore ; "L'Advisory Comitee on Nomenclature of Organic Boron Compounds" a proposé de les nommer en faisant figurer

en préfixe au mot borane le radical grec ou latin exprimant le nombre d'atomes de bore de la molécule, le nombre d'atomes d'hydrogène étant précisé par un chiffre écrit en fin d'appellation :

B_2H_6 est le diborane-6

B_5H_9 est le pentaborane-9

$B_{10}H_{14}$ est le décaborane-14

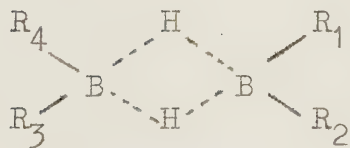
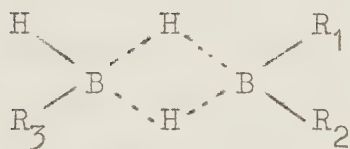
Pour alléger l'écriture, nous n'utiliserons cette nomenclature que lorsqu'il y aura risque de confusion: c'est le cas pour les deux pentaboranes ; dans ce qui suit le décaborane sera le corps $B_{10}H_{14}$ car nous n'avons jamais rencontré $B_{10}H_{16}$.

La structure des hydrures de bore, et particulièrement du premier terme, le diborane, a fait l'objet de nombreuses discussions ; en effet le bore qui ne possède que trois électrons de valence, ne peut réaliser, avec l'hydrogène, l'octet complet comme le fait par exemple le carbone dans l'éthane. On admet actuellement que les deux atomes de bore du diborane sont reliés indirectement par deux ponts hydrogène. Les premières propositions faites en ce sens (20-21) ne furent pas retenues mais on s'accorde aujourd'hui pour attribuer au diborane la structure indiquée à la figure 1. (Les figures et les principaux tableaux sont reportés à la fin de l'ouvrage).

D'après cette hypothèse la molécule du diborane n'est pas plane ; les atomes d'hydrogène se répartissent dans deux plans orthogonaux sécants suivant une droite reliant les deux atomes de bore, et distribués suivant deux tétraèdres ayant les atomes de bore pour centre. Il y aurait donc quatre liaisons B-H par doublet électronique, quatre liaisons B-H par singlet et aucune liaison B-B.

Le rôle privilégié des deux atomes d'hydrogène formant les ponts peut être mis en évidence par l'alkylation du diborane ; on connaît en effet les dérivés suivants :

B_2H_5R , $B_2H_4R_2$ (symétrique et assymétrique), $B_2H_3R_3$,
 $B_2H_4R_2$ de formules développées :



Par contre il n'est pas possible d'obtenir B_2HR_5 et B_2R_6 mais les composés monomères BR_3 existent et ont une structure stable.

Les hydrures de bore autres que le diborane contiennent des liaisons bore-bore, mais conservent néanmoins des ponts d'hydrogène.

DIFFERENTS MODES DE PREPARATION DES HYDRURES DE BORE

La méthode utilisée par STOCK et ses collaborateurs, basée comme celle de JONES et TAYLOR sur l'hydrolyse par un acide du borure de magnésium donnait comme produit principal le tétraborane avec un rendement extrêmement faible de quelques pour cent. Plusieurs auteurs ont essayé sans grands résultats d'améliorer ce rendement en faisant varier la nature et la concentration de l'acide employé.

Le diborane était ensuite obtenu par pyrolyse du tétraborane à 100°C (22). Le décaborane fut préparé par pyrolyse du diborane ou du tétraborane (23).

Le pentaborane-9 et l'hexaborane-10 se trouvaient aussi dans les gaz formés par l'hydrolyse du borure de magnésium (24). Le pentaborane-11 a été trouvé dans la fraction liquide obtenue en laissant séjourner du diborane dans un vase clos pendant plusieurs mois (25).

Un progrès notable fut enregistré grâce aux travaux de SCHLESINGER et BURG (26) qui, en 1931, réalisèrent la réduction du chlorure et du bromure de bore par l'hydrogène sous l'action d'une décharge électrique. Notons que ce procédé était à l'étude dans le laboratoire de STOCK lorsque la publication de SCHLESINGER et BURG parut. Cette méthode donnait, à côté du diborane, surtout l'hydracide et le dérivé monohalogéné du diborane B_2H_5X , qui, peu stable, se décomposait réversiblement en diborane et trihalogénure de bore ; les réactions étaient :



puis



Les auteurs préfèrent le tribromure de bore au trichlorure car la séparation par distillation fractionnée du mélange diborane-acide

bromhydrique est aisée alors qu'avec l'acide chlorhydrique le diborane donne un azéotrope.

Cette première méthode de préparation directe du diborane, qui permettait de décupler la production de ce produit, ne fut détrônée que dix-huit ans plus tard par un procédé consistant à réduire le trifluorure de bore par l'hydrure de lithium dans l'éther anhydre (27). Cette réaction connut de nombreuses variantes, les réducteurs utilisés pouvant être les borohydrures de lithium LiBH_4 , de sodium NaBH_4 , de potassium KBH_4 , de magnésium $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, les hydrures doubles de lithium-aluminium LiAlH_4 , de calcium-aluminium $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, ou les hydrures de sodium ou d'aluminium. De plus le trifluorure de bore, considéré comme acide de LEWIS réagissant sur les borohydrures, a été remplacé par le trichlorure de bore, les chlorures ferrique ou cuivrique, l'acide chlorhydrique ou sulfurique ou encore par un acide sulfonique.

Pour obtenir du diborane on a aussi électrolysé des mélanges eutectiques de borohydrures fondus, ou des borohydrures dissous dans des solvants non aqueux (par exemple diméthyléther du tétraéthylène-glycol).

Certains de ces procédés furent utilisés en installation pilote ou même industriellement aux Etats-Unis (28).

Simultanément, NORTON d'une part (29) et HURD d'autre part préparaient du diborane en réduisant des halogénures de bore par l'hydrogène en présence d'un métal (30 - 31 - 32). Nous étudierons ce procédé en détail page 85.

Enfin une voie différente a été proposée (33) faisant appel à l'hydrogénation sous pression des organoboranes BR_3 , les radicaux alkyle possédant de préférence au moins 5 atomes de carbone. Bien que la préparation des trialkylbore, par l'intermédiaire des

organo-aluminiques, soit assez facile depuis les travaux de ZIEGLER (34) il ne semble pas que ce procédé ait atteint le stade industriel.

Nous nous sommes proposés de rechercher une méthode de préparation des hydrures de bore, particulièrement du diborane, qui ne fasse pas appel à des produits coûteux tels que les borohydrures ou les hydrures métalliques.

Bien que l'hydrogène soit l'un des réducteurs les plus abordables et que les produits de départ borés les plus économiques soient le borax et l'acide borique, aucune publication concernant la réduction de ces corps par l'hydrogène en vue d'obtenir des hydrures de bore n'existe dans la littérature, mis à part quelques brevets (35 à 41).

L'analyse de ces brevets nous a incités à étudier la réduction par l'hydrogène du borate de triméthyle. Cette méthode n'ayant pas donné les résultats espérés, nous avons, à la suite de HURD (30) étudié la production du diborane par action, sur les halogénures de bore, de l'hydrogène sous pression en présence d'un métal; ces deux études sont exposées dans le deuxième chapitre.

Nous avons ensuite étudié la pyrolyse du diborane et l'action sur le diborane de dérivés halogénés du bore susceptibles de donner des produits secondaires diminuant le rendement de la réaction de formation du diborane. Ceci fera l'objet du troisième chapitre.

Les diverses méthodes d'analyse que nous avons utilisées sont exposées dans le premier chapitre.

Avant de clore cette introduction nous exposerons brièvement quelques propriétés des principaux hydrures de bore.

QUELQUES PROPRIETES DES HYDRURES DE BORE.

Propriétés physiques.

Le tableau ci-dessous donne les points de fusion T_F et d'ébullition T_E en °C des principaux hydrures de bore :

	T_F	T_E
B_2H_6	- 165,5	- 92,5
B_4H_{10}	- 120	18
B_5H_9	- 46,6	58
B_5H_{11}	- 123	63
$B_{10}H_{14}$	99,5	213 (tension de vapeur 19 mm à 100°C)

Le diborane est un gaz incolore, d'odeur peu agréable habituellement dite "chocolatée". Le tétraborane bout aux environs de la température ambiante alors que les deux pentaboranes sont liquides ; tous ces hydrures sont incolores à l'état liquide ou gazeux , et blancs à l'état solide. Le décaborane est un solide blanc à la température ordinaire ; lorsqu'il est conservé à l'abri de l'air, sa tension de vapeur est suffisante pour qu'apparaissent sur les parois du récipient de longues aiguilles blanches dûes à sa sublimation.

Propriétés chimiques.

Les hydrures de bore sont des réducteurs, ce qui permet de les caractériser par leur action sur le permanganate de potassium qu'ils décolorent et sur le nitrate d'argent qu'ils réduisent à l'état d'argent métallique.

Ils brûlent avec une flamme verte intense. Si le diborane pur est stable à l'air, son mélange avec des traces d'hydrures supérieurs est autoexplosif. Le décaborane, stable à la température

ordinaire explose au contact de l'air au-dessus de 100°C.

Ils sont facilement hydrolysables, sauf le décaborane, surtout par les solutions basiques. Les alcools les décomposent en donnant des esters boriques.

L'instabilité thermique du diborane permet d'obtenir par perte d'hydrogène tous les autres hydrures, certaines des réactions étant réversibles.

Dangers présentés par les hydrures de bore.

- Toxicité. Signalée par STOCK (4) la toxicité des hydrures de bore a été systématiquement étudiée aux Etats-Unis où leur fabrication ayant atteint l'échelle industrielle, il était nécessaire de déterminer des normes de sécurité. En fonction des expériences faites sur les animaux (42) et d'observations faites sur l'homme (43) à la suite d'intoxications accidentelles on a pu fixer la concentration maximale tolérée par l'homme exposé huit heures par jour :

B_2H_6 : 0,11 mg/m³

$B_{10}H_{14}$: 0,3 mg/m³

Le seuil de perception olfactive, évidemment variable suivant les individus, est de l'ordre de 3 mg/m³ pour le diborane et 0,35 mg/m³ pour le décaborane ; cependant le principal risque d'intoxication par le décaborane vient de ce qu'il est susceptible de traverser l'épiderme; il faudra donc toujours le manipuler avec des gants de caoutchouc qui seront ensuite soigneusement lavés à l'alcool.

Il faut noter encore que les masques à gaz à cartouche de charbon actif n'arrêtent pas le diborane.

Dans ces conditions les appareils utilisés pour l'étude des hydrures de bore seront placés dans une sorbonne très bien ventilée.

- Risques d'explosion . Au laboratoire, bien que les quantités de produits manipulés soient assez réduites, les dangers d'explosion sont assez grands. En effet, la plupart des appareils sont en verre, donc relativement fragiles, et les robinets peuvent se gripper par suite de l'attaque des graisses. Il convient donc de prendre de grandes précautions lors de manipulations telles que dégrippages de robinets, entrées d'air dans des appareils ayant contenu des boranes supérieurs, etc... Dans ces cas l'usage d'un masque grillagé (masque d'escrime) et d'épais gants de cuir est recommandé.

De plus, il est nécessaire d'empêcher l'entrée des hydrures de bore dans les pompes à vide (risque d'explosion des pompes); aussi sont-elles protégées par un piège refroidi dans l'air liquide ; pour détruire les corps ainsi piégés (ceci est aussi valable pour le trichlorure de bore, très corrosif) nous plaçons au fond du piège dix millilitres de méthanol ; lorsque la pompe n'est plus en service , le piège est maintenu sous vide par la fermeture de deux robinets ; lorsqu'il se réchauffe, les hydrures ou halogénures de bore réagissent sur le méthanol avec formation d'ester triméthylborique $B(OCH_3)_3$, qui lui n'est pas dangereux.

CHAPITRE I

METHODES ANALYTIQUES

La réduction du chlorure de bore par l'hydrogène en présence d'un métal conduit à l'obtention d'un mélange très complexe comprenant :

les produits de départ n'ayant pas réagi: chlorure de bore, hydrogène, métal ;

les produits principaux de la réaction : diborane , chloroboranes, chlorure métallique ;

des produits secondaires tels que :

- de l'acide chlorhydrique provenant de l'hydrolyse du chlorure de bore,

- des alcanes provenant de l'hydrogénation ou de la dissociation thermique soit des graisses enrobant la poudre métallique , soit des traces de solvants ayant servi à la dégraisser, et qui peuvent rester adsorbés sur cette poudre,

- des produits de pyrolyse du diborane, à savoir : tétraborane, pentaborane-9, pentaborane-11, décaborane et polymères jaunes mal définis B_xH_y (valeurs élevées pour x et y),

- éventuellement du bore, des borures, hydrure et borohydrure du métal.

Tous ces produits secondaires, sauf l'acide chlorhydrique, ne se trouvent qu'en très faibles quantités.

Une condensation fractionnée permet de séparer ce mélange en deux fractions, l'une constituée par les produits qui sont solides à la température ambiante (métal, chlorure métallique, décaborane , polymères supérieurs, bore, borures, hydrure et borohydrure métalliques) l'autre constituée par les produits qui sont gazeux ou liquides

dans les conditions ordinaires (hydrogène, acide chlorhydrique, alcanes, diborane, chlorure de bore, boranes supérieurs, chloroboranes). La fraction solide a été étudiée au moyen de méthodes chimiques classiques, et seulement dans le cas du décaborane au moyen de la spectrophotométrie infra-rouge ; la fraction volatile a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse et par spectrophotométrie d'absorption infra-rouge.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

GENERALITES ET BIBLIOGRAPHIE

Le principe de la chromatographie de partage peut être schématisé de la façon suivante :

Un tube cylindrique est rempli d'un solide inerte de grande surface et de granulométrie fine (de 30 à 120 "mesh") appelé "support", dont les grains sont recouverts d'un liquide à point d'ébullition élevé appelé "phase stationnaire". A l'une des extrémités d'une telle colonne introduisons un mélange gazeux qui sera entraîné par le débit constant d'un gaz inerte, appelé "gaz vecteur" : la vitesse de déplacement de chaque constituant du mélange est fonction de la tension de vapeur de sa solution dans le liquide constituant la phase stationnaire. A la sortie de la colonne les composants du mélange sortent donc successivement et peuvent être caractérisés par la mesure de l'une de leurs constantes physiques dont les valeurs, en fonction de la concentration du constituant au sein du gaz vecteur, sont transmises à un enregistreur ; on obtient des diagrammes ayant l'allure de celui représenté à la figure 2 sur lequel nous faisons figurer les principales grandeurs qui caractérisent le chromatogramme.

La nomenclature sommaire ci-dessous donne les grandeurs qui seront utilisées par la suite :

d_m	distance de rétention de l'air
d_R	distance de rétention du soluté
H	hauteur du pic

ω	largeur du pic définie par l'intersection avec la ligne de base, des tangentes aux points d'inflexion (figure 2)
L	longueur de la colonne
T_c	température de la colonne
D_s	débit gazeux à la sortie de la colonne
α	facteur de séparation $\alpha = \frac{d_R(B)}{d_R(A)}$
R	facteur de résolution $R = \frac{2}{\omega(B) + \omega(A)} \frac{d_R(B) - d_R(A)}{2}$

Par analogie avec la distillation, on introduit aussi en chromatographie les notions de plateau théorique (plateau qui conduirait à la même différence de concentration que celle existant entre le liquide et sa vapeur en équilibre) et de hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) ; celle-ci se calcule en divisant la longueur de la colonne par le nombre de plateaux théoriques qu'elle comporte : $h = \frac{L}{r}$ r nombre de plateaux théoriques d'une colonne, donné par la relation empirique: $r = 16 \left(\frac{d_R}{\omega} \right)^2$

Remarques .

Toutes les longueurs mesurées sur le chromatogramme sont déterminées à environ $\pm 0,1$ mm près à l'aide d'une règle transparente de précision graduée en millimètres, l'interpolation au dixième étant effectuée grâce à une loupe de grossissement 10. Dans ces conditions, les erreurs de mesure sont inférieures aux variations possibles des grandeurs de rétention, dues aux paramètres incontrôlables.

Ainsi que le montrent les chromatogrammes donnés en exemple (fig.23 à 28) le pic de l'acide chlorhydrique est généralement dissymétrique ; comme il sort de la colonne après le diborane, la résolution d'un mélange diborane-acide chlorhydrique n'est pas

diminuée par cette dissymétrie de la courbe appelée "traînée" : il nous est apparu préférable, pour caractériser dans ce cas les facteurs de résolution R de prendre pour valeur de ω le double de la distance déterminée sur la ligne de base par la verticale abaissée depuis le maximum du pic et la tangente au point d'inflexion situé sur le front du pic ; cette distance sera appelée $\frac{\omega'}{2}$; la tangente au point d'inflexion situé en queue du pic définit de même la valeur $\frac{\omega''}{2}$; la grandeur ω définie plus haut et qui tient compte de la traînée du pic est conservée pour le calcul de l'efficacité r et de la HEPT. La figure 2 précise cette donnée.

La mesure de ω , effectuée au moyen d'une construction graphique peut être entachée d'une erreur considérable lorsqu'il s'agit de pics très étroits comme ceux de l'hydrogène : dans ce cas l'erreur peut atteindre 20 % (largeur du pic de l'ordre du millimètre mesurée à $\pm 0,1$ près). Ceci peut expliquer certaines divergences sur les grandeurs R, r et h ; ces grandeurs n'ont pas été données pour l'hydrogène ; la mesure de ω pour le pic de l'hydrogène n'interviendra que pour le calcul du facteur de résolution R des pics d'hydrogène et de diborane.

Nous n'utiliserons pas les grandeurs rapportées au pic de l'air (dites "grandeurs réduites") ; leur principale utilité est de ne tenir compte que des effets liés à la phase stationnaire, en éliminant ceux dus aux volumes morts. Notre étude est essentiellement pratique et l'air (ou l'hydrogène) étant un constituant des mélanges au même titre que les autres nous n'avons pas jugé bon de lui donner un rôle privilégié.

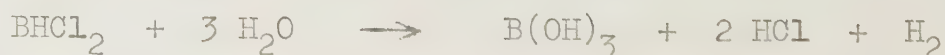
On pourrait aisément calculer les volumes de rétention connaissant la vitesse de déroulement du diagramme, 7,60 mm/mn, les débits étant toujours indiqués.

Introduite en 1952 par JAMES et MARTIN, la chromatographie de partage était utilisée dès 1955 par LITTLEWOOD (44 - 45) pour l'étude des hydrures de bore .

La séparation des quatre hydrures : diborane, tétraborane, pentaborane-9 et pentaborane-11 est effectuée par KAUFMAN , TODD et KOSKI (46) qui notent une décomposition partielle du pentaborane-11 au cours de l'analyse ; ils utilisent des colonnes mesurant environ 3 mètres de long et 6 mm de diamètre, remplies de Célite 545 (terre de diatomées calcinée) comme support, l'Octoïl S ou le phosphate de tricrésyle comme phase stationnaire ; la séparation est effectuée à la température ambiante avec l'hélium pour gaz vecteur.

BORER, LITTLEWOOD et PHILLIPS (47) utilisent une colonne courte (40 cm de long, 5 mm de diamètre) remplie d'huile de silicone Si 702 déposée sur de la Célite 545 pour analyser les produits de la pyrolyse du diborane ; pour purifier le diborane, ils effectuent une chromatographie préparative sur une colonne de 150 cm de long et 12 mm de diamètre ; ils observent aussi la décomposition partielle du pentaborane-11.

MYERS et PUTNAM (48 - 49) analysent les mélanges gazeux provenant de la réduction du chlorure de bore par l'hydrogène, suivant deux méthodes différentes : dans la première (48) ils utilisent la grande réactivité des produits vis-à-vis de l'eau en plaçant en série deux colonnes remplies de tamis moléculaire 5A dont la première a été chargée par adsorption de 10 ml d'eau distillée et tient ainsi le rôle d'hydrolyseur. Les échantillons étant totalement hydrolysés, un mélange d'hydrures de bore, chloroboranes et chlorure de bore donnera des acides borique et chlorhydrique et de l'hydrogène qui émergera seul, les acides borique et chlorhydrique étant retenus par la colonne; la méthode permet donc de doser l'hydrogène "actif" du mélange après étalonnage préalable avec de l'hydrogène pur. Avec les composés étudiés la réaction du type :



donne respectivement pour le monochlorodiborane et le diborane des volumes d'hydrogène cinq et six fois plus élevés que celui du corps hydrolysé :



La méthode n'est pas applicable au tétraborane qui ne donne lieu qu'à une hydrolyse partielle. Elle n'est pas utilisable si le mélange contient plus d'un corps porteur d'hydrogène "actif" ; de plus, elle ne permet pas le dosage de l'acide chlorhydrique et du chlorure de bore.

La seconde méthode choisie (49) consiste à faire une chromatographie de partage classique (sauf le cas particulier de l'utilisation d'une colonne ne comprenant qu'un remplissage de téflon sans phase stationnaire qui s'apparente à une chromatographie d'adsorption). Les valeurs des volumes de rétention relatifs sont donnés dans un tableau que nous reproduisons ci-dessous :

Composés	Colonne			
	Téflon -73°C	Huile Silicone 0°C	Fluorolube 25°C	nHexadécane 40°C
Hydrogène		0,46	0,95	
Diborane		0,62		0,97
Acide chlorhydrique	1	1	1	1
Monochlorodiborane		4,05		2,65
Dichloroborane	1,81			4,70
Chlorure de bore	4,54		2,72	6,30

Comme on le voit il n'a pas été possible d'obtenir une séparation de l'ensemble des produits sur une seule colonne (La séparation diborane-acide chlorhydrique sur le n-hexadécane est illusoire avec un facteur de séparation $\alpha = 0,97$).

Pour notre part nous avons adopté la ligne de conduite suivante : le dispositif de piégeage utilisé (fig.50) nous permettant de séparer aisément le diborane et l'acide chlorhydrique des chloroboranes et du chlorure de bore nous avons d'abord cherché à analyser le mélange hydrogène, diborane, acide chlorhydrique en nous inspirant des travaux déjà connus (44 - 45 - 46 - 47) avant d'affronter l'analyse de mélanges contenant du chlorure de bore dont l'agressivité à l'égard des phases stationnaires classiques avait été mise en évidence par YASUHIKO ABE (50) ; cet auteur signale que le chlorure de bore est totalement hydrolysé sur les phosphates de dioctyle et tricrésyle et l'huile de silicone KF-96, et partiellement sur l'huile de silicone DC 703 .

ETUDES EXPERIMENTALES

Appareillage

Nous avons utilisé un chromatographe "Fractovap" modèle B de Carlo Erba (Milan) équipé d'un détecteur à thermistances et d'un groupe frigorifique permettant de travailler à 0°C ; l'enregistreur est un appareil Honeywell type 153x17 VH donnant une déviation de 2,5 mV en bout d'échelle.

Le montage complet, schématisé à la figure 3 comprend les éléments suivants :

1. Bouteille d'hélium
2. Mano-détendeur classique
3. Piège refroidi à l'azote liquide
4. Détendeur de précision
5. Manomètre donnant la pression en tête de colonne
6. Bloc contenant le système de détection à thermistances
7. Dispositif d'introduction des gaz
8. Capillaire en acier inoxydable de volume connu

9. Chambre de vaporisation des échantillons liquides
10. Colonne chromatographique spiralée
11. Ampoule contenant l'échantillon gazeux
12. Manomètre à mercure donnant la pression du gaz introduit
13. Dispositif de piégeage pour quatre fractions
14. Manomètre à mercure
15. Soupape de mercure sur verre fritté
16. Barboteur à soude
17. Débitmètre à film de savon
18. Vers la pompe à vide

Le gaz vecteur provenant de la bouteille 1 est détendu à 2 atmosphères dans le manodétendeur 2 et traverse le piège 3 contenant un desséchant (silica-gel, tamis moléculaire) refroidi dans l'azote liquide ; il entre dans l'appareil de chromatographie où le réducteur de pression 4 permet de régler avec précision la pression d'entrée, lue sur le manomètre 5 ; il traverse ensuite le bloc 6 où il passe sur la thermistance de référence formant une branche d'un pont de Wheatstone , puis pénètre dans le robinet à voies multiples d'introduction d'échantillons gazeux 7 d'où il entraîne le mélange à analyser.

La chambre d'évaporation des échantillons liquides 9 qui se trouve ensuite sur le trajet du gaz vecteur n'est pas utilisée dans nos analyses et l'orifice d'introduction des liquides est obturé par une rondelle de téflon .

Après passage dans la colonne 10 où s'effectue la séparation des constituants de l'échantillon à analyser, les gaz élués pénètrent dans le bloc 6 où ils passent sur la thermistance d'analyse qui forme la deuxième branche du pont de Wheatstone.

Le déséquilibre du pont, provoqué par le passage des constituants à analyser, est transmis à un enregistreur après amplification par l'intermédiaire d'un amplificateur électronique.

Les gaz sortent ensuite de l'appareil de chromatographie proprement dit et pénètrent dans l'un des pièges 13 où on peut retenir les fractions condensables.

Les gaz, avant de traverser le barboteur à soude 16 où les boranes et les produits acides sont détruits, passent dans le dispositif amortisseur 15 constitué par un petit verre fritté de porosité 4 ou 5, recouvert d'une couche de mercure de 3 à 5 mm d'épaisseur. En l'absence de ce régulateur, à chaque bulle dans le barboteur 16 il y aurait variation brusque de débit, ce qui se traduirait sur l'enregistrement par un trait perpendiculaire à la ligne de base.

Mode opératoire

Introduction des échantillons gazeux :

Le dispositif (voir figure 3) comprend un robinet à 6 voies et un capillaire en acier inoxydable de volume connu (au cours de nos analyses ce volume était de 3 ml et de 25 ou 130 ml pour la chromatographie préparative) relié aux voies 20 et 23 ; les voies 21 et 22 sont les connexions avec le chromatographe.

La voie 18, qui peut être fermée à l'aide d'un robinet est reliée à une pompe à vide, la voie 19 est reliée à une tubulure comprenant un manomètre à mercure et se termine par un rodage sphérique.

L'échantillon est placé dans un ballon 11 fermé par un robinet et relié au robinet à voies multiples par le rodage sphérique.

Le robinet à voies multiples étant sur la position "7 b" le gaz vecteur entre par 22 et sort directement par 21 ; le vide est fait par la voie 18 dans le capillaire et la tubulure de la voie 19 ; le robinet de la voie 18 est ensuite fermé et on ouvre celui du ballon 11, le gaz se détend dans le capillaire sous une pression mesurée à l'aide d'un cathétomètre sur le manomètre 12.

Le robinet du ballon 11 est fermé et on place le robinet

à voies multiples en position "a" : le gaz vecteur entre par 22 , pénètre par 23 dans le capillaire, en ressort par 20, chargé du gaz à analyser qu'il entraîne par 21 dans le chromatographe où s'effectue la séparation.

Récupération des produits purs :

Pour l'obtention d'échantillons purs par chromatographie préparative, les tubes en U servant de pièges (13 figure 3) sont plongés dans un vase Dewar contenant de l'air liquide ; il faut veiller à ce que les robinets qui permettent de les fermer ne risquent pas de gripper par congélation de la graisse.

En suivant les éluations successives sur le diagramme d'enregistrement, on ouvre les robinets orientant les gaz vers le piège A ; lorsque le chromatogramme indique la fin de l'éluution du produit à récupérer, les gaz sont dirigés à l'aide du robinet 24, vers le piège B où une deuxième fraction pourra être piégée de la même façon ; les robinets 25, 26 et 27 sont fermés. Le piège A peut alors être retiré du dispositif pour l'étude de la fraction qu'il contient, par spectrophotométrie infra-rouge par exemple.

Lorsque la fraction élue est assez importante (environ 50 ml dans les conditions normales) il est nécessaire d'utiliser un dispositif permettant de n'envoyer sur les thermistances qu'une fraction des gaz sortant de la colonne (1 à 10 % par exemple), surtout si le composé élué a une faible conductibilité thermique car on risquerait une surchauffe de la thermistance qui serait préjudiciable à son bon fonctionnement.

Réactifs

Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium "R" de pureté 99,99 de la Société l'Air Liquide.

Le chlorure de bore est de la qualité dite 3 N (99,9 %)

de la "L. LIGHT and Co LTD" Colnbrook (Angleterre).

Le gaz chlorhydrique utilisé pour les étalonnages est le produit industriel livré par Péchiney-Saint-Gobain.

Le diborane a été préparé soit à partir de nos produits par chromatographie préparative, soit par une méthode différente mise au point au laboratoire par H. MONGEOT (51).

Les chloroboranes ont été isolés par chromatographie préparative et leur pureté vérifiée par spectrophotométrie infra-rouge.

Les différentes phases stationnaires utilisées sont décrites plus loin ; cependant nous rappellerons succinctement leur mise en oeuvre.

On pèse une quantité de support inerte suffisante pour remplir la colonne et on dissout dans un solvant volatil (acétone , éther, éther de pétrole) la quantité de phase stationnaire nécessaire pour obtenir la concentration désirée (un emplissage à 25 % comprend 25 g de phase liquide pour 100 g de support inerte).

Le support inerte est versé en pluie dans la solution qui doit contenir un volume de solvant tel qu'après addition du support on obtienne une pâte liquide ; celle-ci est chauffée modérément tout en agitant de façon à provoquer une évaporation lente et régulière , conditionnant une égale répartition de la phase sur le support. Lorsque les grains de support paraissent secs, on les porte à l'étuve à 110°C pendant 2 à 4 heures ; après refroidissement le support ainsi recouvert est introduit dans la colonne, préalablement lavée à l'alcool et séchée, où il est régulièrement tassé à l'aide d'un vibreur ; les dernières traces de solvant ou d'humidité sont éliminées par circulation du gaz vecteur à 110°C pendant une nuit.

Etude des paramètres :

L'analyse par chromatographie est tributaire d'un certain

nombre de paramètres :

Nature du détecteur

Nature et débit du gaz vecteur

Température des colonnes et du détecteur

Dimensions des colonnes

Nature et granulométrie du support

Nature et concentration de la phase stationnaire

Paramètres secondaires ou incontrôlables.

Détecteur :

Les détecteurs les plus employés sont actuellement les détecteurs à ionisation et les catharomètres à filament ou à thermistance. La littérature ne signale aucune utilisation des détecteurs à ionisation dans le cas des hydrures de bore et de leurs dérivés ; les catharomètres à filament, utilisés par LITTLEWOOD (45) présentent deux inconvénients : la température élevée du filament risque de provoquer une décomposition des hydrures de bore et ils ne présentent pas une bonne sensibilité aux températures voisines de la température ambiante, auxquelles nous serons amenés à opérer.

Nous avons donc choisi une cellule détectrice équipée de thermistances car celles-ci ont une bonne sensibilité au dessous de 100°C et parce que la température de leur surface ne dépasse pas 20°C lorsque la cellule est maintenue à 0°C.

Gaz vecteur :

Il doit être inerte vis à vis de la phase stationnaire et des produits analysés, et présenter par rapport à ceux-ci une valeur aussi différente que possible de la grandeur physique utilisée pour la détection; dans le cas du détecteur à thermistance, c'est la différence entre la conductibilité thermique du gaz vecteur et celle des produits à analyser qui est utilisée. L'hydrogène et l'hélium sont les gaz ayant la plus forte conductibilité thermique ; nous préférons

l'hélium à l'hydrogène malgré son prix beaucoup plus élevé car les produits à analyser pouvant contenir de l'hydrogène, il est nécessaire de pouvoir le déceler ; d'autre part l'hydrogène peut présenter des risques d'explosion.

On a étudié l'influence du débit du gaz vecteur sur les facteurs suivants :

distance de rétention d_R

nombre de plateaux théoriques de la colonne n

hauteur entre les plateaux théoriques (HEPT) h

$$\text{facteurs de séparation } \alpha_1 = \frac{d_R(B_2H_6)}{d_R(H_2)}$$

$$\alpha_2 = \frac{d_R(HCl)}{d_R(B_2H_6)}$$

$$\text{facteurs de résolution } R_1 = \frac{d_R(B_2H_6) - d_R(H_2)}{w(B_2H_6) + w(H_2)}$$

$$R_2 = \frac{d_R(HCl) - d_R(B_2H_6)}{w(HCl) + w(B_2H_6)}$$

Cette étude a été effectuée pour des débits d'hélium compris entre 50 et 200 ml/mn (tableau I) avec une colonne de 6 m remplie de phosphate de tricrésyle déposé à 25 % sur de la Célite (cf page 35) et entre 25 et 200 ml/mn (tableau II) pour une colonne de 3 m remplie d'Aroclor 1242 (cf page 35) déposé à 33 % sur du Chromosorb W (cf page 35). Toutes les données sont relatives à une température de 0°C aussi bien pour le détecteur que pour les colonnes.

La distance de rétention croît quand le débit diminue et on peut constater que la variation de d_R est une fonction linéaire de $\frac{1}{D_S}$ (figures 4 et 5).

D'après la figure 6 on voit que l'efficacité (nombre de plateaux théoriques) croît lorsque le débit passe de 200 à 50 ml/mn pour la colonne de phosphate de tricrésyle. La meilleure valeur de la HEPT est obtenue pour un débit de 50 ml/mn (figure 7). Dans le cas d'une colonne de 3 m garnie d'Aroclor 1242 la figure 6 montre que l'efficacité passe par un maximum (sauf pour le chlorure de bore). Cette particularité peut s'expliquer ainsi : une formule empirique due à Van Deemter donne, dans sa forme simplifiée, la variation de la HEPT h en fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur u_m (donc de son débit D_S)

$$h = A + \frac{B}{u_m} + C u_m$$

La courbe représentative de cette fonction est une hyperbole à asymptote oblique présentant un minimum près duquel on a intérêt à se placer. Cette courbe est donnée à la figure 7; le minimum, très aplati pour le diborane et l'acide chlorhydrique a une abscisse comprise entre 25 et 50 ml/mn pour le premier terme, entre 100 et 150 ml/mn pour le second ; l'aplatissement de la courbe montre que le débit peut varier dans de larges proportions sans variation notable de h ; il n'en va pas de même pour le monochlorodiborane avec lequel on observe un minimum très net et pour le chlorure de bore dont le minimum n'est atteint que pour un débit inférieur à 25 ml/mn. Les conditions les plus favorables pour l'ensemble de ces quatre corps sont obtenues pour un débit de l'ordre de 25 à 50 ml/mn.

La variation des facteurs de séparation ne suit aucune loi précise ; la figure 8 rassemble les résultats et montre que α_1 varie dans le même sens que D_S pour une colonne garnie d'huile Aroclor, en sens inverse pour la colonne garnie de phosphate de tricrésyle ; c'est l'inverse qui se produit pour le facteur α_2 . Les variations restent de toutes façons assez faibles.

Le facteur de résolution R_1 (figure 9) avec une colonne

garnie d'Aroclor, augmente lorsque le débit passe de 25 à 50 ml/mn puis varie peu. Les autres facteurs de séparation diminuent quand le débit augmente.

Il conviendra de choisir le débit favorisant le facteur "critique" qui est R_1 sur les deux colonnes.

Les meilleurs résultats seront donc obtenus avec un débit d'environ 25 ml/mn en utilisant le phosphate de tricrésyle et vers 50 ml/mn si la phase stationnaire est l'Aroclor 1242.

En conclusion on peut dire que le choix du débit dépend du couple phase stationnaire-soluté et ne peut, dans la pratique, être qu'un compromis. Compte tenu des valeurs obtenues pour la HEPT, des facteurs de résolution et de la nécessité d'avoir des analyses de durée raisonnable, nous avons adopté une valeur du débit $D_S = 50$ ml/mn pour la plupart de nos analyses.

Pour les chromatographies préparatives, sur des colonnes de 14 mm de diamètre intérieur (au lieu de 6 mm pour les colonnes analytiques), le débit utilisé est le plus souvent de 100 ml/mn. En fait pour un diamètre 2,3 fois plus grand il faudrait un débit 5,5 fois plus rapide pour obtenir une même vitesse de déplacement du front du soluté ; cependant pour une chromatographie préparative il nous importe peu que les phénomènes de diffusion diminuent l'efficacité : il est préférable d'avoir un pic large et de perdre un peu de soluté en tête et en queue du pic, ce qui laisse le temps de manoeuvrer les robinets du dispositif de piégeage (13 figure 3). Cette **manoeuvre** est délicate avec des pics rapprochés et à base étroite dont le temps de passage en un point donné est très court et dont la localisation précise est difficile puisque le piège est à une certaine distance de la cellule de détection qui "signale" l'élution.

Température de la colonne et du détecteur

A priori, pour éviter une décomposition du diborane et

des chloroboranes, il convient d'opérer à température modérée et nos essais ont été effectués entre 50°C et -10°C qui est la température la plus basse que nous puissions obtenir avec notre appareil.

Le tableau III donne, en fonction de la température les valeurs de :

d_R distance de rétention

ω largeur des pics

α_1 et α_2 facteurs de séparation

r nombre de plateaux théoriques

h hauteur entre plateaux théoriques (HEPT)

R_1 et R_2 facteurs de résolution

précédemment définis (page 26).

La chaleur d'évaporation d'un soluté de sa solution dans la phase stationnaire est liée au volume de rétention spécifique par la relation :

$$\Delta H = - R \frac{d \log V_g}{d \frac{1}{T}} + RT^2 \frac{d \log \rho}{dT} \quad (52)$$

dans laquelle:

R constante des gaz parfaits

V_g volume de rétention spécifique

ρ densité de la phase liquide

T température absolue

Le volume de rétention spécifique est un volume corrigé qui se calcule à partir des distances de rétention d_R de la façon suivante : si on pose u_ξ = vitesse de déroulement du papier enregistreur, le volume de rétention est :

$$V_R = D_S \frac{d_R}{u_\xi}$$

Le volume mort (fraction du volume de rétention qui n'est pas dûe au

phénomène de partage entre la phase stationnaire et la phase gazeuse) peut être mesuré par le volume de rétention de l'air V_m car l'air ne subit pas, en principe, d'absorption ; sa distance de rétention mesurée sur le diagramme est d_m .

On en tire un volume de rétention réduit :

$$V'_R = V_R - V_m = D_S \frac{d_R - d_m}{u_\xi}$$

Par suite des pertes de charge, la vitesse du gaz vecteur n'est pas la même en tous les points de la colonne, ce qui conduit à introduire un facteur correctif j , défini par JAMES et MARTIN, à partir des pressions d'entrée p_e et de sortie p_s :

$$j = \frac{\frac{3}{2} \frac{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^{2-1}}{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^{3-1}}}{1}$$

On définit alors le volume de rétention limite

$$V_R^0 = j V'_R$$

et le volume de rétention absolu $(V_R^0)'$

$$(V_R^0)' = V_R^0 - V_m^0 = j D_S \frac{d_R - d_m}{u_\xi}$$

enfin en rapportant ce volume de rétention absolu à 1 g de phase stationnaire et à 0°C on obtient, en appelant m_f la mesure de phase stationnaire contenue dans la colonne et T_c la température absolue de cette colonne :

$$V_g = \frac{(V_R^0)'}{m_f} \times \frac{273}{T} = j D_S \frac{(d_R - d_m)}{u_\xi} \times \frac{273}{T} \times \frac{1}{m_f}$$

Comme le font remarquer certains auteurs (53), pour un intervalle de température assez faible le deuxième terme de la relation

donnant ΔH peut être négligé ; de plus il n'est pas nécessaire de rapporter le volume de rétention à un gramme de la phase stationnaire : si on utilise la distance de rétention on ne fait subir qu'une translation à la droite dont la pente est proportionnelle à ΔH (puisque tout facteur multiplicateur liant d_R à V_g devient additif hors du symbole Log) et on peut écrire :

$$\Delta H = - R \frac{d \text{ Log } d_R}{d \frac{1}{T}} + C^{te}$$

La figure 10 donne la variation de $\log d_R$ en fonction de $\frac{1}{T}$; les courbes obtenues d'après le tableau IV sont bien des droites et on voit que deux solutés ont une plus forte chaleur de dissolution que les autres : il s'agit du chlorure de bore dans l'Aroclor 1242 et de l'acide chlorhydrique dans l'huile Si 703 et surtout dans le phosphate de tricrésyle ; le diborane a sensiblement la même chaleur de dissolution sur les trois phases et celle de l'acide chlorhydrique dans l'Aroclor est du même ordre de grandeur. C'est cette remarque qui nous a amenés à utiliser le phosphate de tricrésyle pour éliminer par dissolution sélective l'acide chlorhydrique d'un mélange diborane-acide chlorhydrique.

La figure 11 qui donne les variations de l'efficacité montre que pour le diborane celle-ci augmente avec la température lors de l'emploi de l'Aroclor et du phosphate de tricrésyle mais diminue légèrement avec l'huile Si 703 ; pour l'acide chlorhydrique elle passe par un maximum très net avec l'Aroclor, peu accusé avec le phosphate de tricrésyle et diminue beaucoup avec l'huile Si 703 . Le maximum très accusé se retrouve pour le chlorure de bore si on utilise l'Aroclor.

Sur la figure 12 relative aux HEPT on retrouve des résultats qui pourraient s'interpréter comme ceux déjà obtenus pour les variations en fonction du débit, par une courbe d'allure hyperbolique.

Nous n'avons pas étudié l'action de la température au voisinage de la température ambiante car la régulation thermique est alors délicate. Les points obtenus suffisent néanmoins pour montrer que si on utilise l'Aroclor, une température comprise entre 0°C et l'ambiante est préférable ; avec le phosphate de tricrésyle on observe un minimum pour l'acide chlorhydrique alors que pour le diborane il vaut mieux opérer à la plus haute température possible.

La figure 13 montre que, de façon très générale les facteurs de séparation sont meilleurs à basse température.

Sur la figure 14 on voit que, mis à part le facteur R_1 qui, lors de l'utilisation du phosphate de tricrésyle varie dans le même sens que la température (mais garde néanmoins une valeur acceptable à 0°C) tous les facteurs de séparation sont améliorés par l'abaissement de la température.

Le choix de la température dépendra, ici aussi, du couple soluté-solvant : pour la colonne de phosphate de tricrésyle la température n'a pas d'importance, pourvu qu'elle ne mène pas à la pyrolyse du diborane (vers les hautes températures) ou à des temps de rétention exagérément longs (vers les basses températures) ; on pourra travailler autour de la température ambiante. Pour les colonnes garnies d'Aroclor ou d'huile Si 703 les températures basses sont les meilleures ; après avoir opéré un certain temps à -10°C nous avons considéré qu'une température de 0°C était préférable car à -10°C l'appareil étant à la limite de ses possibilités, le temps de mise en équilibre thermique était très long et la ligne de base dérivait souvent.

Dimensions des colonnes

- Diamètre : Pour l'analyse nous avons utilisé des colonnes de 5 à 6 mm de diamètre intérieur ; les chromatographies préparatives ont été effectuées sur les mêmes colonnes que l'analyse pour des volumes introduits de l'ordre de 20 ml et sur des colonnes de 14 mm de

diamètre pour des volumes introduits de l'ordre de 100 ml.

- Longueur : De la longueur de la colonne dépend son aptitude à fournir une bonne séparation mais aussi la durée de l'analyse. On a intérêt à utiliser la colonne la plus courte pouvant garantir la résolution des deux pics les plus voisins du mélange considéré.

Nous avons étudié les variations des grandeurs :

$$d_R ; w ; \alpha ; r ; h ; R$$

déjà définies, pour des longueurs de colonne allant de 2 à 8 m. Les résultats sont donnés dans les tableaux :

V relatif à la phase stationnaire Si 703 à 25 %

VI relatif à la phase stationnaire Aroclor 1242 à 33 %

ces deux phases étant déposées sur du Chromosorb W de granulométrie 60-80 mesh, les colonnes étant maintenues à 0°C et le débit d'hélium à 50 ml/mn.

Les figures 15 et 16 donnent les variations des distances de rétention qui sont fonctions croissantes de la longueur des colonnes, mais on voit que cette variation n'est pas linéaire ; on notera que la colonne de 4 m de long garnie d'Aroclor et les deux colonnes de 8 m de long donnent des valeurs trop fortes ; ceci peut s'expliquer par le fait que ces colonnes étaient obtenues par raccordement d'une colonne de 2m à une colonne de 2 ou 6 m; ce raccordement était fait à l'aide d'un dispositif qui comprend un système de commutation et des tubes capillaires qui augmentent la longueur totale et introduisant une perte de charge supplémentaire ; la longueur de 4 m avec la colonne remplie d'huile Si 703 était obtenue par la mise en série de colonnes de 2 m à l'aide d'un petit tube en U très court (environ 5 cm) et de 5 à 6 mm de diamètre, ce qui ne modifie pratiquement pas les caractéristiques des colonnes.

Les facteurs de séparation α_1 et α_2 ne dépendent pratiquement pas de la longueur des colonnes.

Il en va tout autrement pour les efficacités (figures

17 et 18). La variation est sensiblement linéaire pour les colonnes remplies d'huile Si 703 ; pour le chlorure de bore sur la colonne de 3 m, l'efficacité est fonction décroissante de la longueur, mais la variation n'est pas linéaire; la figure 19 qui donne la HEPT montre que les colonnes longues (de 6 m pour le diborane et le chlorure de bore ou 8 m pour l'acide chlorhydrique) sont les plus intéressantes ; sur la colonne Si 703 (figure 20) on peut voir que la HEPT varie peu dans le cas du diborane alors que pour l'acide chlorhydrique elle est fonction linéaire décroissante .

Les colonnes longues sont, pour les facteurs r et h , les plus favorables.

Les facteurs de résolution (figures 21 et 22) sont fonctions croissantes de la longueur (sauf le cas aberrant du chlorure de bore avec la colonne de 3 m) ce qui est une loi très générale ; d'après la définition de ces facteurs, ils prennent la valeur 1 lorsque les triangles déterminés par les tangentes aux points d'inflexion sont jointifs ; en tenant compte des congés de raccordement on peut admettre que la valeur 1,25 pour ce facteur est très suffisante pour une séparation totale. Sur Aroclor, une longueur de 6 m convient parfaitement et sur Si 703 à 25 % 4 m suffisent.

Nous verrons, lors de l'étude de l'influence de la nature et de la concentration de la phase stationnaire, que celles-ci commandent la longueur minimum de la colonne à utiliser pour effectuer une séparation donnée.

Nature et granulométrie du support :

Nous avons essayé trois types de supports différents :

Céelite C 22 (Carlo Erba)

Cromosorb W (Carlo Erba)

Soréflon (Société des Résines Fluorées)

La Célite C 22, que l'on trouve aussi sous la dénomination de Cromosorb P est une terre à diatomées calcinée.

Le Cromosorb W est aussi une terre à diatomées mais calcinée en présence de carbonate de sodium ; le matériau ainsi obtenu est lavé aux acides, ce qui améliore son inertie chimique et diminue sa surface spécifique.

Le Soréflon (Soréflon est la dénomination commerciale du polytétrafluoroéthylène fabriqué par la Société des Résines Fluorées) qui présente l'avantage d'une grande inertie chimique ne nous a pas donné satisfaction car les colonnes ainsi constituées n'ont qu'une faible efficacité due au fait que ce support s'imprègne très mal de phase stationnaire.

Nous avons utilisé le Cromosorb W de préférence à la Célite C 22 car ce dernier support a une tendance assez marquée à donner des trainées sur les queues des pics. Ces trainées étant dues surtout à l'adsorption physique des gaz sur le support sont plus importantes sur la Célite (surface spécifique : 4 à 6 m²/g contre 1 à 3 m²/g pour le Cromosorb). Pour les colonnes analytiques nous avons utilisé une granulométrie de 60 à 80 mesh (ouverture de tamis 0,18 à 0,25 mm) et pour les colonnes préparatives une granulométrie de 30 à 60 mesh (ouverture de tamis 0,25 à 0,61 mm).

Nature et concentration de la phase stationnaire

C'est le paramètre fondamental en chromatographie de partage, celui qui donne le plus de possibilités quant à son choix et permet, ainsi, grâce au très large éventail des produits utilisables de trouver une solution à la plupart des problèmes ; il est néanmoins fréquent, lorsque l'on doit séparer un nombre assez grand de composés qu'il soit nécessaire d'effectuer deux analyses successives sur deux colonnes de caractéristiques différentes, chacune séparant des composés que l'autre ne pourrait différencier.

Le fractionnement dans les pièges à la sortie de l'autoclave nous donnait deux fractions :

- une fraction gazeuse contenant le diborane et l'acide chlorhydrique (et éventuellement de l'hydrogène).
- une fraction contenant les corps bouillant à des températures voisines de l'ambiante : chlorure de bore, chloroboranes et éventuellement boranes supérieurs.

Nous avons donc cherché une phase stationnaire permettant de séparer le mélange diborane-acide chlorhydrique. Il est nécessaire de pouvoir séparer le diborane des gaz inertes afin de s'assurer que tout l'hydrogène a bien été éliminé et qu'aucune rentrée d'air accidentelle n'a pu se produire dans l'appareillage.

Dans un deuxième temps nous avons cherché à séparer le chlorure de bore des chloroboranes et, si possible, à trouver une colonne unique donnant une séparation de l'ensemble hydrogène-diborane-acide chlorhydrique-chloroboranes-chlorure de bore, que MYERS et PUTNAM n'avaient pu réaliser.

L'étude a porté sur les phases stationnaires suivantes :

- huile vaseline basse viscosité (Carlo Erba)
- huiles de silicones Si 702 et Si 703 (Saint-Gobain)
- diméthyl-éther du diéthylène glycol ou "Diglyme" (Kulhmann)
- phosphate de tricrésyle (Carlo Erba)
- Aroclor 1242 (Monsanto) qui est un trichlorodiphényle
- cire Kel F 10/200 (Carlo Erba)
- huile Voltalef 10-15-7 S (Société des Résines Fluorées)

Ces deux dernières sont des polymères du trichloro-monofluoro-éthylène.

Nous avons comparé leur aptitude à séparer un mélange ternaire synthétique azote-diborane-acide chlorhydrique, et leur inertie chimique vis à vis du chlorure de bore. L'azote a été utilisé de préférence à l'hydrogène car il donne une meilleure réponse et

permet d'avoir une hauteur de pic assez grande avec une faible concentration, ce qui évite d'opérer en surcharge pour avoir des pics de même ordre de grandeur pour les trois composants.

Une étude systématique a été faite en utilisant des colonnes courtes, de 2 m, qui sont faciles à remplir et à vider : en effet la chambre thermostatée du chromatogramme mesurant un mètre de haut, une colonne de 2 m peut y contenir pliée en U alors que celles de longueurs supérieures doivent être spiralées.

Toute cette étude a été faite à une température de -10°C afin d'augmenter les distances de rétention, ce qui améliore la séparation de deux pics très voisins.

Le débit utilisé a été de 50 ml/mn, et aussi de 25 ml/mn pour les colonnes qui ne permettaient pas de séparer les pics du mélange ternaire (huile Kel F).

Nous avons remarqué que, sur une colonne neuve, même après une dessiccation poussée (circulation de gaz vecteur pendant 150 h à 110°C) une introduction de diborane ou d'acide chlorhydrique ne donnait aucun pic d'élution ; l'introduction répétée de quantités assez grandes de chlorure de bore (de l'ordre de 25 ml de gaz) ne donnait d'abord aucun pic d'élution, puis, même avec une phase stationnaire résistant bien à ce corps, donnait des pics d'acide chlorhydrique dont la hauteur allait en diminuant ; ce phénomène n'est pas étonnant quand on connaît la facilité avec laquelle le chlorure de bore s'hydrolyse avec les moindres traces d'humidité.

Pour supprimer ce phénomène, nous avons traité chaque colonne neuve ou mise temporairement hors service, par le chlorure de bore, suivant l'une des trois méthodes suivantes :

- le gaz vecteur, avant son entrée dans le chromatographe, barbote dans du chlorure de bore liquide maintenu à 0°C ; tout l'appareillage est traversé par l'hélium qui entraîne de la vapeur de chlorure de bore.

- un vide partiel est fait dans le chromatographe à 0°C ; du chlorure de bore y est envoyé et s'y condense ; on laisse ensuite l'appareil se réchauffer à la température ambiante ce qui provoque la vaporisation du chlorure de bore condensé ; on laisse l'appareil sous pression de chlorure de bore (1 à 1,5 bar) pendant une nuit puis on purge avec le gaz vecteur.

- On introduit du chlorure de bore comme si on procédait à l'analyse, mais avec un débit très lent(moins de 25 ml/mn) et en répétant l'opération une dizaine de fois avec des volumes de 25 ml.

Les deux premières méthodes, très énergiques, sont utilisées pour les colonnes neuves, la troisième convient bien pour une colonne remise en service.

Après un tel traitement et une purge complète du chlorure de bore, une introduction de diborane ou d'acide chlorhydrique donne immédiatement un pic. Lors de ce traitement il convient de surveiller particulièrement le barboteur à soude (16 figure 3) qui se bouche fréquemment par suite de la formation d'un précipité d'acide borique et de borate de soude.

Nous avons rapidement éliminé trois des phases stationnaires énumérées plus haut ; les huiles Si 702 et Si 703 donnant des résultats identiques, nous avons préféré ne conserver que Si 703 qui est la plus fluide, donc la plus apte à garder ses propriétés pour le cas où nous serions amenés à effectuer des séparations à basse température ; pour les mêmes raisons nous avons préféré l'huile Kel F 10-15-7 S à la cire 10-200.

Le "diglyme" a été écarté en raison de sa trop forte tension de vapeur qui, provoquant une élimination continue de la phase, entraîne une non reproductibilité des résultats au cours du temps.

Les résultats pour les phases stationnaires suivantes : tricrésyl-phosphate, huile Kel F, Aroclor et Si 703 sont donnés dans le tableau VII cependant que le tableau V permettra de comparer l'in-

fluence de la concentration dans le cas de colonnes de 2 et 6 m remplies d'huile Si 703 à 25 et 50 % et utilisées à 0°C sous un débit de 50 ml/mn. Cette étude qui est la première que nous avons effectuée montre un fait surprenant : alors que la distance de rétention de l'acide chlorhydrique augmente lorsque la concentration de la phase stationnaire passe de 25 à 50 %, (ce qui est compréhensible puisque en augmentant la quantité de solvant on augmente la quantité de soluté contenu dans la phase fixe au détriment de celle contenue dans la phase mobile), dans le cas de l'hydrogène (et de l'air) au contraire une augmentation de la concentration se traduit par une diminution sensible de la distance de rétention. Pour le diborane sur la colonne de 2 m il n'y a pas de variation mais l'augmentation de la distance de rétention est sensible sur la colonne de 6 m. Ce phénomène se retrouve (tableau VII) avec les colonnes de 2 m remplies d'huile Kel F pour les deux débits utilisés et non avec les colonnes de phosphate de tricrésyle.

Ceci peut s'expliquer en supposant que les sites d'adsorption ne sont pas totalement neutralisés sur les remplissages à 25 % mais le sont sur ceux à 50 % dans le cas où le liquide n'est pas trop dense (Si 703, Kel F) ; ils ne le seraient pas par les liquides denses (phosphate de tricrésyle, Aroclor) qui pour un poids donné recouvrent une surface de support moindre.

Si nous considérons les facteurs α , r , h , R nous voyons que l'augmentation de concentration a sur eux des effets différents :

- augmentation des facteurs de séparation α_1 et α_2 avec l'huile Si 703 (tableau V), α_1 avec l'huile Kel F, α_2 avec le phosphate de tricrésyle ; avec cette dernière phase on ne constate pratiquement pas de variation pour α_1 , ni pour α_2 avec l'huile Kel F ; avec l'Aroclor α_2 augmente légèrement alors que α_1 , qui est le facteur critique, diminue.

- L'efficacité r augmente avec la concentration d'huile

Si 703 pour l'acide chlorhydrique si on utilise une colonne de 2 m de long, alors qu'avec une colonne de 6 m. de long elle diminue ; ceci peut s'expliquer par une augmentation de la diffusion gazeuse dans la colonne la plus longue : cette diffusion augmente la trainée du pic donc la valeur de α . Pour le diborane, l'efficacité de la colonne diminue si la concentration augmente.

L'augmentation de la concentration du phosphate de tricarésyle ne modifie pas l'efficacité de la colonne pour le diborane mais la diminue légèrement pour l'acide chlorhydrique.

Pour les colonnes utilisant l'huile Kel F ou l'Aroclor comme phase stationnaire l'augmentation de la concentration provoque une diminution de l'efficacité pour le diborane et l'acide chlorhydrique, et une augmentation de l'efficacité pour le chlorure de bore ; cependant, pour des débits de 25 ml/mn l'augmentation de la concentration d'huile Kel F conduit à une diminution de l'efficacité pour le chlorure de bore et à une amélioration pour l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on augmente la concentration de la phase stationnaire le facteur de séparation R_1 diminue avec le phosphate de tricarésyle et l'Aroclor, mais augmente avec les huiles Si 703 et Kel F ; R_2 diminue avec l'huile Kel F pour un débit de 50 ml/mn, mais augmente si le débit est de 25 ml/mn ; ce facteur " R_2 " diminue avec l'Aroclor et augmente avec l'huile Si 703 et le phosphate de tricarésyle.

L'effet de l'augmentation de la concentration dans les limites étudiées peut se résumer ainsi: favorable pour l'huile Si 703 et défavorable pour l'Aroclor et le phosphate de tricarésyle; nous utiliserons donc l'huile Si 703 à 50 % , l'Aroclor à 33 % et le phosphate de tricarésyl à 25 %. L'effet est variable avec l'huile Kel F et doit être étudié sur une colonne plus longue car celle de 2 m ne suffit pas pour séparer le mélange ternaire.

Si on étudie l'influence de la nature de la phase stationnaire on est conduit à séparer les phases stationnaires en deux

catégories :

- celles qui sont inertes vis à vis du chlorure de bore : Kel F, Aroclor.

- celles qui réagissent avec le chlorure de bore : phosphate de tricrésyle, Si 703.

On voit que les premières ne peuvent résoudre le mélange ternaire azote-diborane-acide chlorhydrique avec une longueur de 2 m et devront être comparées sur des longueurs plus grandes ; le chapitre précédent, nous a montré que pour l'huile Aroclor une longueur de 6 m était suffisante.

Si on compare les deux phases : phosphate de tricrésyle et huile Si 703 on voit que la première sépare très bien le diborane de l'acide chlorhydrique et très mal le diborane de l'azote (ou de l'hydrogène) une séparation correcte de ces deux corps, qui est effectuée sur une colonne de 6 m (cf. tableaux I et III) pour un débit de 50 ml/mn, conduit à des temps de rétention inutilement longs pour l'acide chlorhydrique.

La colonne de 2 m remplie d'huile Si 703, au contraire, donne pour α_1 et α_2 d'une part, R_1 et R_2 d'autre part, des valeurs suffisantes et du même ordre de grandeur.

Le tableau VIII donne les résultats obtenus sur des colonnes de 6 m avec remplissage à 25 et 50 % d'huile Kel F et d'huile de vaseline ; nous avons étudié ce dernier corps sur des colonnes de cette longueur après un essai préliminaire avec une colonne de 2 m qui avait montré sa bonne résistance au chlorure de bore, mais son incapacité à séparer le mélange ternaire. Y figurent également des résultats que nous avons déjà rencontrés pour l'Aroclor à 33 % (tableau VI) et l'huile Si 703 (tableau V) à 50 % donnés à titre de comparaison.

L'huile de vaseline à 25 % donne un résultat curieux : l'acide chlorhydrique est élué avant le diborane alors que sur une

colonne dont le remplissage est apolaire l'ordre d'élution doit être celui des points d'ébullition croissants : hydrogène, diborane, acide chlorhydrique. Un phénomène analogue était signalé par PUTNAM et MYERS (48) lors de leur essai sur une colonne de Téflon seul. Pour une concentration de 50 % l'ordre normal d'élution est rétabli, mais les caractéristiques (r , h , α_2 , R_2) sont moins bonnes.

Si nous comparons les colonnes de 6 m nous observons les résultats suivants :

- Les meilleures efficacités pour le diborane sont obtenues avec l'huile de vaseline à 25 % (pour $D_s = 50$ ml/mn) $r = 1760$, l'Aroclor $r = 1600$ et l'huile Kel F à 25 % $r = 835$. Pour l'acide chlorhydrique les meilleurs résultats sont obtenus avec l'Aroclor $r = 925$; pour l'huile de vaseline à 25 % $r = 880$ et avec l'huile Si 703 $r = 817$.

- Les meilleurs facteurs de séparation "critiques" sont donnés par : Si 703 ($\alpha_1 = 1,53$), Aroclor ($\alpha_1 = 1,13$) et huile de vaseline à 25 % ($\alpha_2 = 1,11$).

- Les meilleurs facteurs de résolution "critiques" sont donnés par : Si 703 ($R_1 = 3,04$), Aroclor ($R_1 = 1,37$) et huile de vaseline à 25 % pour $D_s = 50$ ml/mn ($R_2 = 0,915$).

Les meilleures performances pour les colonnes permettant d'éluer le chlorure de bore sont données par la colonne d'Aroclor à 33 %, l'huile de vaseline à 25 % venant en deuxième position. Malgré les avantages qu'elle présente sur l'huile Kel F nous n'avons pas utilisé l'huile de vaseline pour les raisons suivantes : si la séparation entre les deux premiers pics du ternaire (hydrogène-diborane sur Kel F, hydrogène-acide chlorhydrique sur vaseline) est meilleure avec l'huile de vaseline ($\alpha_1 = 1,215$ contre 1,09 et $R_1 = 1,96$ contre 0,54) celle des deux derniers pics (acide chlorhydrique et diborane) est meilleure avec l'huile Kel F ($\alpha_2 = 1,2$ contre 1,145 et $R_2 = 1,15$ contre 0,915); or les quantités d'hydrogène (ou d'air) présentes dans

le mélange sont toujours faibles et nous ne voulons en faire qu'une analyse qualitative (leurs conductibilités thermiques étant très différentes aucune mesure quantitative, même approximative, ne peut être faite car on ne peut savoir s'il s'agit d'hydrogène non éliminé ou d'air entré accidentellement dans les appareils) ; ce gaz indésirable est éliminé par pompage sous vide à -196°C , (température de l'azote liquide) et son absence vérifiée par une nouvelle chromatographie. La colonne utilisée doit donc être apte à détecter l'hydrogène ou l'air mais surtout à séparer l'acide chlorhydrique du diborane pour faire des mesures quantitatives ; les facteurs α_2 et R_2 sont donc plus importants que α_1 et R_1 .

Le fait que l'acide chlorhydrique sorte avant le diborane sur la colonne d'huile de vaseline présente un léger inconvénient ; la trainée de l'acide chlorhydrique, bien que très faible, se trouve avant le diborane et tend donc à fausser la hauteur ou la surface de ce pic.

Nous avons donc préféré utiliser une colonne d'huile Kel F à 50 % mais nous pensons que l'huile de vaseline, ou tout hydrocarbure saturé utilisé à l'état liquide à une température suffisamment éloignée de sa température d'ébullition (par exemple décane à tridéca-
ne pour 0°C et tétradécane à octodécane pour 30°C) peut être intéressant si l'on doit séparer le diborane d'hydracides autres que l'acide chlorhydrique car alors les points d'ébullition sont suffisamment différents pour que la séparation sur cette colonne apolaire soit aisée ; autre avantage : cette colonne est totalement inerte et on ne risque pas de voir apparaître de produits chlorés provenant du déplacement du chlore de la phase (Aroclor ou Kel F) par l'halogène des produits analysés (fluoroborane , bromoboranes, iodoboranes ou hydracides correspondants).

Paramètres secondaires ou incontrôlables :

- Vieillissement des colonnes :

Le vieillissement est souvent un phénomène physique dû à l'action de la chaleur sur la phase stationnaire qui provoque son évaporation ou sa décomposition, mais ceci n'intervient pas dans notre cas car nous travaillons toujours à basse température.

Les pertes d'efficacités des colonnes sont dues en général à une corrosion chimique par action du chlorure de bore, particulièrement sur l'huile de silicone Si 703 ; il faut éviter d'y envoyer de façon constante des mélanges contenant du chlorure de bore ou du dichloroborane après le premier traitement de conditionnement ; les colonnes d'Aroclor et d'huile Kel F subissent vraisemblablement une très légère corrosion et après 5 à 6 mois d'usage quotidien elles ne donnent plus qu'un seul pic pour le mélange ternaire hydrogène-diborane-acide chlorhydrique.

Les temps de rétention relatifs rapportés au diborane peuvent diminuer considérablement, comme le montre l'exemple ci-dessous pour un mélange hydrogène-diborane-tétraborane-pentaborane-9 analysé avec une colonne de 6 m remplie d'huile Kel F à 50 % à 0°C pour un débit $D_s = 50$ ml/mn dans les deux cas.

	H_2		B_2H_6		B_4H_{10}		B_5H_9	
	d_R	$\frac{d_R}{dB_2H_6}$	d_R	$\frac{d_R}{dB_2H_6}$	d_R	$\frac{d_R}{dB_2H_6}$	d_R	$\frac{d_R}{dB_2H_6}$
Colonne neuve	27,5	0,86	32	1	201	6,28	769	24
Colonne vieillie	25,2	1	25,2	1	87	3,45	300,5	11,95

Il est nécessaire de vérifier de temps en temps l'efficacité des colonnes avec un mélange type, et de renouveler leur remplissage dès que la perte d'efficacité est importante.

Lorsqu'elles ne sont pas en service les colonnes doivent être protégées de l'humidité : si elles sont montées sur le chromatographe on peut laisser circuler un courant très lent de gaz vecteur (quelques ml/mn) ou les mettre sous pression d'hélium (1 bar) et fermer l'entrée et la sortie de l'appareil; lorsqu'elles sont hors du chromatographe il est bon d'obturer de façon étanche les deux extrémités (écrou comprimant un joint de caoutchouc "Viton").

- Vieillissement des thermistances et de la partie électronique.

On peut remarquer une certaine lenteur de réponse de l'ensemble de détection après une longue utilisation ; elle peut provenir de l'enrobage de la thermistance par des produits de pyrolyse (si on travaille à haute température) ou, dans le cas qui nous intéresse, de produits d'hydrolyse du chlorure de bore ou des boranes ; nous avons éliminé ces dépôts par lavage avec de l'alcool méthylique qui donne lieu à la formation d'ester méthylique $B(OCH_3)_3$ très volatil. Un film d'huile provenant de l'évaporation lente de la phase stationnaire peut aussi se former, celui-ci est vraisemblablement moins gênant et pourrait être éliminé par l'éther si l'huile est insoluble dans le méthanol.

- Pressions d'entrée et de sortie

L'influence de la perte de charge ne se fait sentir de façon défavorable sur l'efficacité que si le rapport $\frac{p_e}{p_s}$ est supérieur à 1,5, ce qui, avec les granulométries de support utilisées ne se produit pas pour les colonnes de 6 m à moins d'un bouchage partiel dû à une hydrolyse dans l'appareil.

- Diamètre d'enroulement des colonnes spiralées

Dans une colonne spiralée, si le diamètre d'enroulement est faible, les gaz circulant vers l'intérieur parcourent un chemin plus court que les gaz situés vers l'extérieur, ce qui provoque une détérioration du front du soluté. Pour éviter ceci, il faut spiraler les colonnes sur un mandrin dont le diamètre soit au moins vingt fois le diamètre intérieur de la colonne.

- Surcharge des colonnes.

La réponse du détecteur d'une part, le cheminement du soluté dans la colonne d'autre part, sont très sensibles aux surcharges ; la surcharge dépend elle-même du nombre des constituants du mélange introduit et de leurs concentrations relatives. Considérons l'introduction en surcharge d'un mélange de trois constituants; les échanges de solutés entre la phase stationnaire et la phase gazeuse se font mieux que si on avait introduit le même volume d'un seul constituant, la phase stationnaire n'est pas saturée, chaque constituant agissant pour son propre compte dans la mesure où les coefficients de partage de l'un ne sont pas modifiés par la présence des autres. Il peut, dans un mélange donné, y avoir surcharge pour l'un des constituants et non pour les autres. Nous avons été amenés à détecter de petites quantités de monochlorodiborane, dichloroborane et diborane en présence d'un excès de chlorure de bore et d'acide chlorhydrique. Si on fait une introduction de 25 ml d'un tel mélange la colonne est évidemment surchargée, mais les corps en faible concentration: diborane, monochlorodiborane et dichloroborane donnent des pics corrects alors que l'acide chlorhydrique présente une très forte trainée et le pic du chlorure de bore une dissymétrie inhabituelle.

Si on fait une analyse d'hydrogène en utilisant l'argon comme gaz vecteur (comme dans le cas de l'étalonnage pour le dosage du dichloroborane p.) l'introduction de 1 ml d'hydrogène provoque une telle différence de conductibilité thermique que l'atténuation maximum de l'enregistreur ne suffit pas pour faire contenir le pic dans les

limites de l'échelle d'enregistrement ; dans ce cas c'est le système de détection qui est en surcharge et non la colonne.

- Matériaux de construction de la colonne

Dans certains cas le matériau avec lequel la colonne est construite peut provoquer des effets de rétention (cas du verre qui est très fortement polaire) ou de décomposition (attaque d'une colonne de nylon ou effets catalytiques des parois) ; les colonnes de cuivre ou d'acier inoxydable que nous avons utilisées ne nous ont causé aucun ennui.

RESULTATS

Analyse qualitative

Après l'étude systématique que nous venons de décrire, nous avons décidé de normaliser les conditions opératoires afin de conserver le maximum de reproductibilité dans le temps ; sauf rares exceptions, les analyses ont été effectuées à une température de 0°C avec un débit d'hélium de 50 ml/min.

Pour les séparations du mélange hydrogène-diborane-acide chlorhydrique, nous avons utilisé une colonne de 2 m remplie d'huile de silicone M 703 déposée à 50 % sur Chromosorb W de granulométrie 60/80 mesh (fig.23). Lorsque un doute apparaissait sur l'identité d'un pic, la même phase stationnaire était utilisée mais dans une colonne de 6 m de long ; avec celle-ci on observe la présence d'un hydrocarbure (l'éthane selon toute vraisemblance) en tête du pic du diborane (fig.24) ; c'est cette colonne qui a permis de mettre en évidence la complexité du mélange hydrocarboné obtenu lors de la réduction de l'ester méthylborique. Bien que cette phase permette l'analyse du monochlorodiborane (fig.25) nous ne l'avons pas utilisée dans la séparation des mélanges contenant ce corps car ces mélanges

contiennent toujours du dichloroborane et du chlorure de bore, qui réagissant sur la phase stationnaire, détériorent rapidement la colonne.

Les mélanges contenant du monochlorodiborane ont été analysés au moyen d'une colonne de 2 m remplie d'huile Aroclor 1242 déposée à 33 % sur Chromosorb W lorsqu'il n'était pas nécessaire de séparer parfaitement l'hydrogène du diborane. Dans le cas contraire la même phase stationnaire était utilisée dans une colonne de 6 m de long. On remarquera que le dichloroborane se distingue mal sur la colonne de 2 m d'où il sort dans la queue du pic du monochlorodiborane (fig. 26), il donne un pic très aplati avec une colonne de 6 m de long (fig. 27). La colonne donnant les meilleurs résultats pour le dichloroborane est celle remplie d'huile Kel F 10-15-7 S déposée à 50 % sur Chromosorb W 60/80 mesh, de 6 m de long (fig. 28).

Le tableau IX donne les valeurs des distances de rétention rapportées au diborane et à l'acide chlorhydrique.

L'efficacité des colonnes reste faible pour le dichloroborane ; ceci est dû à la très faible stabilité de ce corps en l'absence de chlorure de bore ; si on introduit un échantillon de dichloroborane pur en tête de colonne on obtient un pic de diborane très net et un léger pic correspondant à du dichloroborane non décomposé. Le même phénomène se produit avec un échantillon de monochlorodiborane pur mais le pic de la fraction de ce corps non décomposée reste plus important que dans le cas du dichloroborane. Il est vraisemblable que ces deux corps se décomposent partiellement dans la colonne, mais on devrait alors obtenir un pic de diborane très aplati, ce qui n'est pas le cas ; nous ne voyons pas d'explication à ce phénomène.

Le tétraborane-10 et le pentaborane-11 ont été analysés à l'aide d'une colonne d'huile Kel F car ils se trouvent dans la fraction contenant les chloroboranes et le chlorure de bore (fig. 29) . Il pourrait y avoir doute sur l'identité d'un pic dont la distance de

réten-tion relative au diborane serait comprise entre 5,8 (dichloro-borane) et 6,2 (tétraborane) ; la forme même de ce pic lève l'interdéter-mination : le pic du tétraborane est très étroit (ω de l'ordre de 25 à 30 mm) alors que celui du dichloroborane est très aplati (ω de l'ordre de 100 mm), pour des hauteurs voisines.

Il convient de noter une particularité en ce qui concerne l'hydrogène ; MYERS et PUTNAM (49) ont remarqué que l'hydrogène donne un pic positif bien que sa conductibilité thermique soit supérieure à celle du gaz vecteur, l'hélium ; ils expliquent ce phénomène en admet-tant que l'hydrogène sortant de la colonne à 0°C se réchauffe plus vite que l'hélium en atteignant le détecteur placé à température am-biante et que la différence des températures devient plus importante que la différence des conductibilités thermiques.

Cette explication ne nous paraît pas satisfaisante car nous observons le même phénomène de pic positif alors que, sur notre appareil les colonnes et la thermistance sont dans le même thermostat. De plus ce phénomène se modifie si on augmente la quantité d'hydrogène introduite ; pour des quantités croissantes l'allure du pic change considérablement ainsi que le montre la figure 30. On voit qu'une gran-de quantité d'hydrogène donne un pic principal négatif mais que les ailes de ce pic sont positives. Ce genre de pics s'observe dans le cas de l'analyse de l'éthylène et de l'acétylène avec l'azote comme gaz vecteur mais les binaires éthylène-azote et acétylène-azote présentent un maximum de la conductibilité thermique à une certaine concentration, ce qui n'est pas le cas, à notre connaissance, pour les mélanges d'hy-drogène et d'hélium.

Si nous augmentons la longueur de la colonne d'analyse, nous augmentons la largeur du pic, nous diminuons donc la concentration d'hydrogène dans l'hélium ; il faut augmenter la quantité d'hydrogène introduit pour observer à nouveau le dédoublement ou l'inversion du pic.

Il semblerait donc qu'il y ait deux phénomènes thermiques antagonistes dont l'un, vraisemblablement la conductibilité, serait prépondérant pour les fortes concentrations.

Notons que ceci ne se produit pas si le gaz vecteur est l'argon.

Nous n'avons pas abordé jusqu'à présent le problème de l'identification des pics ; de façon classique l'identification se fait par comparaison avec les tables, des temps de rétention relatifs obtenus sur au moins deux colonnes de polarités différentes. Ceci était impossible pour nous car les résultats publiés dans la littérature sont rares et ne sont pas normalisés.

Les premières identifications ont été faites à l'aide de caractères analytiques simples : odeur, propriétés réductrices et combustion avec flamme verte pour le diborane. Les premières analyses étaient effectuées sur deux colonnes de 2 m, l'une remplie de phosphate de tricrésyle déposé à 25 % sur Célite, l'autre d'huile Si 703 à 25 % sur Chromosorb W. Ces colonnes donnaient deux pics dont le premier correspondait à un corps ayant les caractères du diborane, le deuxième pic était obtenu également par introduction de chlorure de bore dans les colonnes ; mais des mesures de tension de vapeur montrèrent qu'il ne pouvait s'agir de ce corps et que le pic inconnu était dû à l'acide chlorhydrique ; nous avons pensé que le chlorure de bore introduit réagissait sur les phases stationnaires en donnant des produits de décomposition dont l'acide chlorhydrique.

Dès lors nous nous orientâmes vers l'étude de colonnes permettant de séparer le mélange hydrogène-diborane-acide chlorhydrique.

Le chlorure de bore a été caractérisé par la mesure des tensions de vapeur effectuée sur des fractions collectées à la sortie des colonnes.

Les chromatogrammes nous donnaient des pics inconnus que nous n'avons pu identifier immédiatement , mais dont la détermination

fut aisée dès qu'il nous fut possible d'utiliser la spectrophotométrie infra-rouge. Les corps donnant les pics inconnus ont été obtenus en petites quantités (de 1 à 10 ml à l'état gazeux) par chromatographie préparative et les identifications faites par comparaison avec les données de la littérature (de 54 à 67).

Chromatographie préparative

Nous avons déjà eu l'occasion d'aborder cette question ; précisons simplement que le diborane a été obtenu pur à l'aide d'une colonne préparative de 5,4 m de long et 14 mm de diamètre, remplie d'huile Si 703 déposée à 50 % sur Cromosorb 30/60 mesh ; le tétraborane a été identifié après chromatographies préparatives, effectuées sur une colonne analytique de 2 m (Si 703 à 50 %) ou sur la colonne préparative spéciale, qui ont donné un échantillon pur pour spectrophotométrie infra-rouge ; le pentaborane-9 a été identifié par spectrophotométrie infra-rouge d'un mélange diborane-tétraborane-pentaborane, donnant trois pics sur Kel F, les deux premiers étant déjà identifiés comme étant le diborane et le tétraborane ; le monochlorodiborane a été obtenu pur sur la colonne analytique d'Aroclor 1242 à 33 % sur Cromosorb W 60/80 mesh et le dichloroborane sur la colonne analytique d'huile Kel F à 50 % sur Cromosorb W 60/80 mesh ; dans ces deux cas l'identification était également faite par spectrophotométrie infra-rouge.

Analyse quantitative

Dans le domaine où la réponse du détecteur est linéaire, la quantité du soluté élue est proportionnelle à l'aire du pic correspondant. Un dosage s'effectuera donc en calculant le rapport entre la surface du pic du soluté à doser et celle donnée par une quantité connue de ce même soluté. La mesure des surfaces peut se faire de plusieurs façons :

- par intégration (automatique par intégrateur électronique

ou manuelle à l'aide d'un planimètre),

- par pesée, en décomposant le pic obtenu par décalage du chromatogramme,

- par calcul à partir de la mesure de la hauteur du pic et de sa largeur à la base ou à mi-hauteur, en assimilant le pic à un triangle.

Nous avons utilisé la chromatographie en tant que méthode quantitative essentiellement pour le dosage du diborane et de l'acide chlorhydrique; ces corps donnent des pics étroits, avec une trainée pour l'acide chlorhydrique ; ces pics ont un grand périmètre pour une surface réduite ce qui est très défavorable :

- pour la planimétrie manuelle où les erreurs de parcours donnent une erreur relative de surface très grande,

- pour la pesée (erreurs de décalage et de découpage) qui est en outre tributaire de facteurs incontrôlables (homogénéité et humidité du papier),

- pour le calcul de l'aire car les largeurs des pics étant très petites les erreurs relatives sont très grandes.

Nous avons finalement adopté la méthode la plus simple, qui consiste à ne mesurer que la hauteur du pic ; mais il faut être extrêmement prudent dans l'application de cette méthode : en effet , la quantité de soluté n'est pas intrinsèquement proportionnelle à la hauteur du pic ; elle est proportionnelle à sa surface, et ne devient proportionnelle à la hauteur que si la base garde une longueur constante. Ceci nécessite que l'étalonnage et les mesures soient faits dans des conditions rigoureusement identiques, particulièrement en ce qui concerne le débit du gaz vecteur et la température des colonnes. La valeur de w variant avec la distance de rétention, le vieillissement des colonnes, qui diminue d_R , tend à diminuer w donc à augmenter la hauteur d'un pic pour une même quantité de produit. Inversement ce

vieillissement tend à créer des centres d'adsorption physique, ce qui se traduit par des traînées sur les pics, d'où une diminution de hauteur pour le pic ; la compensation des deux phénomènes est difficilement appréciable.

Dans la pratique, des résultats corrects ont été obtenus de la façon suivante:

- pour l'étalonnage, plusieurs introductions du produit étalon sont faites sans que l'on tienne compte des résultats ; on vérifie l'identité de réponse pour deux introductions successives de quantités identiques du produit étalon, puis on procède à des introductions de l'étalon sous des pressions différentes couvrant le domaine à utiliser,

- pour les analyses, deux introductions successives sont faites de façon à vérifier l'identité de réponse,

- le même capillaire d'introduction est utilisé pour l'étalonnage et les analyses de façon à ce que seules interviennent les pressions, qui peuvent être mesurées avec précision,

.. il faut vérifier par l'introduction d'un étalon que la courbe d'étalonnage reste valable dans le temps, et refaire cet étalonnage dès que l'on remarque des écarts de l'ordre de 5 % (en particulier, la constance des d_R qui conditionne celle des w est absolument indispensable),

- la colonne ne doit pas être en surcharge.

En prenant toutes ces précautions on obtient des résultats reproductibles et la variation de la hauteur en fonction de la quantité de soluté introduite est linéaire, ainsi que le montre la figure 31 donnée à titre d'exemple. Nous avons vérifié que la réponse du détecteur est la même, que le diborane soit introduit pur ou mélangé à de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène.

Pour le dosage des chloroboranes et du chlorure de bore nous avons préféré la spectrophotométrie infra-rouge à la chromatographie : les chloroboranes sont des corps instables et un mélange comportant du chlorure de bore, du monochlorodiborane, du dichloroborane et éventuellement du diborane et de l'acide chlorhydrique forme un système en équilibre ; la chromatographie en séparant les constituants du mélange provoque une modification de cet équilibre ce qui conduit à la décomposition partielle des chloroboranes ; cette décomposition est minime pour le monochlorodiborane qui pourrait être dosé par chromatographie. Pour le dichloroborane il n'en est pas de même et les surfaces des pics, obtenues pour des quantités données, dépendent énormément des conditions de l'analyse. Les résultats quantitatifs de MYERS et PUTNAM (49) étaient obtenus sur une colonne comportant un remplissage de téflon granulé, utilisée à -78°C pour un dosage de routine d'un mélange industriel ne comportant que de l'acide chlorhydrique et du chlorure de bore en plus du dichloroborane ; ceci n'est pas applicable dans le cas de mélanges plus complexes ou dont, à priori, on ne connaît pas la composition qualitative.

SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

GENERALITES ET BIBLIOGRAPHIE

Connue avant la chromatographie, la spectrophotométrie infra-rouge a été appliquée à l'étude des hydrides de bore dès 1941 par F. STITT (64), puis par différents auteurs (65, 66, 112 à 120). L'utilisation quantitative de la méthode a été faite en 1954 par Mac CARTY, SMITH et Mac DONALD (67) pour le dosage des quatre principaux hydrides de bore : diborane, tétraborane, pentaborane-9 et pentaborane-11.

L'instabilité des chloroboranes a fait qu'ils n'ont été étudiés que plus récemment ; d'abord le dichloroborane sous la forme d'éthérate (55) puis par ou en présence de chlorure de bore (54, 56, 57, 59, 60, 61, 86) ; paradoxalement, le spectre infrarouge du monoclorodiborane, plus stable, n'a été publié qu'en 1963 par MYERS et PUTNAM (61), puis par RINTTI et LOMBARDO (62). Le dosage du dichloroborane en présence de diborane et de chlorure de bore a été mis au point par NADREAU et OAZIS (58). Les spectres des dérivés bromés (62, 108, 109, 110) et du dérivé fluoré BF_2 (102 à 107) ont été déterminés.

La spectrophotométrie infrarouge présente, pour nous, deux avantages par rapport à la chromatographie : elle permet d'étudier un équilibre sans le modifier et d'identifier sans ambiguïté un corps dont on possède le spectre de référence. Par contre, un mélange de plusieurs corps présentant des bandes d'absorption communes n'est pas toujours analysable sans le secours de la chromatographie qui permet une séparation préalable des constituants.

La présence de pics non identifiés dans nos chromatogrammes nous a poussés à utiliser la spectrophotométrie infrarouge d'abord pour l'identification puis pour le dosage ; ces deux techniques d'ana-

lyse se sont révélées complémentaires et seule leur utilisation simultanée nous a permis de résoudre les problèmes posés.

ETUDE EXPERIMENTALE

APPAREILLAGE

Spectrophotomètre ; Nous avons utilisé successivement un appareil Perkin-Elmer Infracord 237 G à réseaux donnant le spectre de 2,5 à 16 μ (fréquences de 400 à 625 cm^{-1}) en deux diagrammes (2,5 à 8 μ et 5 à 16 μ), puis le modèle 337 G du même constructeur, également à réseaux, mais donnant un spectre plus étendu : 2,5 à 25 μ (4000 à 400 cm^{-1}) en deux diagrammes (2,5 à 8,25 μ et 7,5 à 25 μ).

Cellules : Pour l'analyse des liquides (solutions de décaborane par exemple), nous avons utilisé des cellules du commerce d'épaisseur 54 μ et 0,25 mm.

Pour l'analyse des gaz, le problème était le suivant : les gaz étant obtenus par chromatographie préparative, nous ne disposions que de très petits échantillons ; la loi de Lambert-Beer :

$$A = abc$$

donne l'absorbance A d'un corps en fonction du coefficient d'absorption "a" qui dépend du corps, de l'épaisseur "b" traversée par le rayonnement, et de la concentration "c" (donc de sa pression partielle s'il est à l'état gazeux). Nous devons donc construire une cellule donnant un volume mort (non traversé par la partie utile du faisceau infra-rouge) aussi réduit que possible ; le faisceau utile de l'appareil a, dans l'espace où on place l'échantillon, la forme d'un tronc de pyramide, et la cellule répondant le mieux aux conditions devrait avoir un volume intérieur en forme de tronc de pyramide. Comme une telle géométrie est de réalisation délicate, nous avons choisi de construire le tronc de cône circonscrit au faisceau (il faut éviter d'occulter partiellement le faisceau utile car on diminuerait l'énergie fournie au

récepteur et par là même ses qualités de réponse).

- Cellule ordinaire .

La première cellule (figure 32) est constituée par un tronç de cône en pyrex (1), terminé à ses extrémités par deux colletterettes rodées; deux ajutages placés à 90° l'un par rapport à l'autre et comportant un robinet (2) et un rodage femelle (3) permettent de remplir et de vider la cellule. L'étanchéité entre les fenêtres (4 - 5) et le corps en pyrex (1) est réalisée grâce à des joints toriques en caoutchouc fluoré "Viton" (6 - 7) ; l'ensemble est maintenu par deux flasques en laiton (8 - 9), reliés à l'aide de quatre tiges guides (10) et immobilisé par les écrous (11) dont le serrage provoque l'écrasement modéré des joints toriques (6-7). Des joints plats en caoutchouc ordinaire (12 - 13) séparent les flasques des fenêtres pour éviter de rayer celles-ci. Une glissière (14) permet de placer la cellule sur le porte-cellule du spectrophotomètre.

- Cellule chauffante .

Cellule proprement dite - La deuxième cellule(figure 33) a été conçue pour obtenir des spectres infrarouges à des températures allant jusqu'à 200°C. Elle est entièrement métallique : le corps (1) en acier inoxydable 18/8 Mo, les flasques (2,3) en laiton ; l'ajutage de sortie, unique (non représenté sur la figure est brasé sur le corps (1) à l'emplacement (8) ; il est fermé par un robinet métallique à pointeau (D.A.M., type A.C., réglage) et terminé par un rodage métallique conique, normalisé. Les faces des colletterettes au contact des fenêtres (6,7) sont rectifiées et polies à la pâte à roder ; l'étanchéité est obtenue grâce à un film de graisse "Votalef 90" (l'ensemble constitue un rodage plan). Les flasques (2 - 3), reliés au corps (1) par les vis (9) et (10) ont pour but d'empêcher les fenêtres de glisser par gravité et ne contribuent plus à l'étanchéité comme dans la cellule précédente. Ils sont séparés des fenêtres par des

joints de caoutchouc (15 - 16) qui évitent les rayures et ne sont pratiquement pas comprimés. Le corps (1) est relié par trois boulons (11) et entretoises (5) au porte-cellule (4). Un fil de résistance, isolé par des perles réfractaires est bobiné sur trois rangs (12) autour du corps (1); isolé vers l'extérieur par un garnissage d'amiante (13) et une tôle d'aluminium (14), il constitue le four; un logement pour un thermocouple est aménagé dans le corps de la cellule (1). Cette deuxième cellule, outre la possibilité d'être chauffée, présente les avantages suivants sur la première :

- aucune force n'est appliquée sur les fenêtres pour assurer l'étanchéité; on a donc pu diminuer leur épaisseur sans risque de bris (épaisseur 9 et 6 mm contre 14 et 9 mm pour la première cellule) d'où une meilleure transmission du faisceau infra-rouge;

- l'épaisseur du gaz compris entre les fenêtres (terme "b" de la loi de Lambert-Beer) est connue et fixe à l'épaisseur du film de graisse près, que l'on peut estimer à 1 ou 2 dixièmes de mm, alors que dans la cellule en Pyrex, elle dépendait du serrage des joints en Viton (6 et 7 figure 32) et des tolérances sur la cote de ces joints; la reproductibilité du terme "b" est donc meilleure.

régulation thermique : Pour alimenter le four de la cellule d'analyse, nous avons monté un dispositif de régulation fonctionnant par "tout ou peu". La température choisie peut être maintenue à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ environ jusqu'à 200°C .

Mise en oeuvre des cellules.

Les cellules sont remplies à l'aide d'une rampe à gaz, qui comprend quatre sorties indépendantes munies de rodages sphériques mâles n° 18/9 et isolées par des robinets plats "Vestale" D 44-8; la sortie sur laquelle s'adaptent les cellules (la cellule chauffante y est reliée par l'intermédiaire d'un tube portant des rodages femelles, conique à une extrémité, sphérique à l'autre), est munie d'un tube

manométrique grâce auquel on peut mesurer la pression à l'aide d'un cathétomètre.

- Cellule pour analyses sous pression .

Afin d'étudier la réduction du chlorure de bore et du fluorure de bore "in situ", nous avons mis au point une cellule d'analyse susceptible d'être utilisée à des pressions de l'ordre de 200 bars, et dont l'espace entre les fenêtres est réglable. Cette cellule (figure 34) comprend les éléments suivants:

- Un corps (1) à l'intérieur duquel coulisse le piston (2) ; sur son extérieur, un filet à pas fin (1,5 mm) permet le vissage du micromètre (3) qui maintient le piston (2) en position ; c'est sur ce filetage micrométrique que s'exerce finalement la pression supportée par le piston. Le corps (1) et le piston (2) sont percés d'une lumière rectangulaire pour le passage du faisceau infra-rouge ; les dimensions de ces lumières (4 x 20 mm pour le corps et 10 x 30 mm pour le piston) sont telles que le faisceau utile n'est pas occulté. Le corps (1) et le piston (2) sont munis intérieurement d'une partie filetée sur laquelle se vissent les bagues (4) et (5) qui appliquent les fenêtres (6) et (7) contre les parois du corps et du piston. Un dispositif comprenant une rondelle (8) et trois boulons (9) se vissant dans le piston (2) rend ce piston solidaire du micromètre lorsqu'on augmente l'espace entre les deux fenêtres. Deux ajutages perpendiculaires, tels que (15) sont brasés sur le corps (1) et communiquent avec l'espace compris entre les deux fenêtres ; ils portent sur leur extrémité un filetage permettant de les relier aux vannes Prolabo équipant les autoclaves.

Les problèmes d'étanchéité ont été résolus de la façon suivante :

- Sur le piston (2), venant en butée contre la collerette que le piston porte à son extrémité, sont emmanchés deux joints tori-

ques en caoutchouc Viton (10), séparés par une bague en téflon (12) couissant à frottement doux ; l'ensemble est maintenu par une bague (16) se vissant sur le piston.

- Entre les fenêtres (6) et (7) et leurs supports (corps(1) et piston (2)) l'étanchéité est assurée par la compression des fenêtres contre des plaques de caoutchouc Viton (13) et (14), collées à l'"Araldite" sur le corps (1) et le piston (2). (Les premiers essais, effectués avec des plaques de caoutchouc plus épaisses (2 à 4 mm) et non collées, avaient conduit à l'extrusion du caoutchouc pour les pressions supérieures à 100 bars, par suite de l'effort considérable exercé sur la tranche des plaques, effort qui tend à les chasser par la lumière pratiquée dans le corps (1) ou le piston (2)) .

Nous avons utilisé deux formes de fenêtres :

- l'une, représentée sur la figure 34 [(6) et (7)] permet aux deux fenêtres de venir presque au contact l'une de l'autre ; la distance "b" qui les sépare peut être mesurée à l'aide des franges d'interférence produites dans la cellule pleine d'air :

$$b = \frac{n}{2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

"b" est exprimé en microns si "n" est le nombre de maxima de franges compris entre les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , exprimées en microns ; dans l'intervalle de longueurs d'onde de 2,5 à 25 μ , il est possible de mesurer des épaisseurs "b" allant de 10 μ à 1 mm ; pour les épaisseurs supérieures, la mesure de "b" se fait à l'aide du micromètre (3) dont le pas est de 1,5 mm.

- l'autre forme de fenêtre utilisée est plus simple ; il s'agit de fenêtres cylindriques classiques ; dans ce cas, les bagues (4) et (5) qui les maintiennent forment une surépaisseur et la valeur minimale de "b" est égale à la somme des épaisseurs des deux bagues, soit environ 5 mm.

Remarques relatives aux fenêtres .

Nous avons utilisé deux matériaux différents pour les fenêtres :

- d'abord des fenêtres en fluorure de calcium (SOREM, Pau) qui présentent l'avantage d'une grande résistance mécanique ; elles ne sont pas hygroscopiques, sont d'un entretien aisé, mais ne transmettent pas les radiations de longueurs d'ondes supérieures à $9,5 \mu$;

- nous avons utilisé ensuite des fenêtres en bromure de potassium (Quartz et Silice, Paris) qui permettent d'exploiter toute la bande passante de l'appareil (de $2,5 \mu$ à 25μ) ; elles sont d'un entretien plus délicat car il faut les tenir à l'abri de l'humidité et elles se rayent facilement ; lorsque l'on travaille sur les dérivés du bore, il est pratiquement impossible d'éviter la formation d'un léger dépôt d'anhydride borique plus ou moins hydraté provenant de l'oxydation ou de l'hydrolyse des corps analysés ; dans les études de la pyrolyse du diborane, il se forme des boranes solides qui se déposent aussi sur les fenêtres.

Ces dépôts, très adhérents, ont été enlevés en frottant légèrement la fenêtre avec du coton imbibé de méthanol, et en l'essuyant immédiatement avec un coton sec. L'attaque des fenêtres par le méthanol est absolument négligeable et s'il est exact que les fenêtres perdent un peu de leur transparence, cette perte qui est inévitable, même dans la pratique courante, atteint rapidement une valeur infime et la transparence reste alors constante.

ANALYSE QUALITATIVE

Comparaison des spectres de référence.

Nous donnons dans les figures 35 à 41, les spectres des corps que nous pourrions rencontrer, pour deux pressions différentes,

afin de montrer à la fois les bandes des fortes et faibles absorptions.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- tous les corps contenant une liaison B-H absorbent vers 2600 cm^{-1} .
- tous les corps contenant un groupement B_2H_5 , donc une double liaison, par pont hydrogène, absorbent vers 1600 cm^{-1} (ex. B_2H_6 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{-CH}_3$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$). Cette bande qui peut présenter plusieurs maxima voisins est la plus intense dans les spectres cités. Les corps contenant des ponts hydrogène mais non le groupement B_2H_5 (par ex. B_5H_9 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$), absorbent aussi vers 1600 cm^{-1} , mais beaucoup moins fortement. Une absorption assez faible du groupement B_2H_5 se situe vers 3600 cm^{-1} .
- les corps présentant des groupements terminaux BH_2 absorbent dans la région 2500 cm^{-1} (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$) se distinguant par là de ceux qui ne possèdent pas ce groupement, tout en ayant des liaisons BH (B_5H_9 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, BHCl_2 , BHBr_2).
- les liaisons B-Cl se manifestent dans la région de 800 à 1150 cm^{-1} ; en effet, outre les deux très fortes bandes du chlorure de bore à 945 et 995 cm^{-1} , nous trouvons une bande commune pour les deux chloroboranes de 1070 à 1120 cm^{-1} , le dichloroborane absorbant en outre à 885 , 900 et 925 cm^{-1} , cependant que le monochlorodiborane absorbe à 830 et 845 cm^{-1} . Notons que le monochlorodiborane présente également une bande d'absorption dont les deux maxima sont situés à 575 et 555 cm^{-1} ; cette bande qui, à notre connaissance, n'est pas citée dans la littérature a son homologue dans le spectre du monobromodiborane ; la substitution du brome au chlore provoque un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et les maxima sont alors situés à 515 et 500 cm^{-1} (fig. 42).

Il convient de placer à part le décaborane qui, solide à la température ordinaire, ne se trouve jamais mélangé aux gaz précédents ; son spectre (fig. 41), outre la très forte bande à 2570 cm^{-1} ,

est particulièrement riche entre 1000 et 700 cm^{-1} . La bande située vers 1500 cm^{-1} est masquée, en solution dans le sulfure de carbone, par une forte absorption du solvant.

Il n'existe finalement que très peu de bandes qui, prises isolément, soient caractéristiques d'un corps donné (parmi ceux qui nous intéressent), citons :

- 2140 cm^{-1} pour le tétraborane,
- doublet à 2320 et 2340 cm^{-1} pour le diborane si sa pression partielle est suffisante (supérieure à 50 Torr pour la cellule de 70 mm d'épaisseur)
- bandes de 440 à 490 cm^{-1} pour le chlorure de bore,
- bande à 2050 cm^{-1} pour le pentaborane-11 ,
- la présence d'hydrocarbures peut être mise en évidence par l'existence de bandes situées entre 2850 et 3000 cm^{-1} .

En fait, c'est la présence simultanée d'un certain nombre de bandes qui permettra de conclure à la présence d'un corps.

Analyse d'un mélange.

La possibilité d'analyse qualitative d'un mélange dépendra d'une part des corps en présence, d'autre part, de leurs concentrations relatives ; en effet, un constituant en fort excès, peut encombrer le spectre par ses bandes d'absorption les plus faibles qui peuvent masquer les bandes fortes d'un autre constituant présent en faible quantité.

Le cas d'un mélange contenant l'ensemble des corps cités est extrêmement rare. Le mélange le plus complexe que nous ayons obtenu résultait de la pyrolyse du diborane en présence d'acide chlorhydrique. Son spectre de 2,5 à 16 μ , est donné en exemple à la figure 43 . La bande de 2,5 à 8 μ , donne le spectre du mélange sous pression atmosphérique : on note la présence de diborane (3700 à 3600 cm^{-1} , 2400 à 2300 cm^{-1} , 1885 à 1840 cm^{-1}), d'acide chlorhydrique (bandes fines

de 3050 à 2700 cm^{-1}), de tétraborane (2150 cm^{-1}), de chlorure de bore (1995, 1910, 1480, 1425, 1380 cm^{-1}) et de monochlorodiborane (1740 - 1730 cm^{-1}).

L'absorption de 1300 à 1250 cm^{-1} est due à un fin dépôt d'anhydride borique sur les fenêtres. La bande de 8 à 16 μ a été obtenue à partir du même mélange mais sous pression réduite afin de ne pas avoir des absorptions trop fortes qui empêcheraient de distinguer les maxima (sous la même pression, la bande de 2,5 à 8 μ , ne laisse voir le pic du tétraborane que de façon à peine perceptible) ; on retrouve le diborane (1195, 1175, 1155 cm^{-1}), et le chlorure de bore (absorption totale vers 990 et 950 cm^{-1}) avec le dichloroborane (885, 900 cm^{-1}) et le monochlorodiborane (830 et 850 cm^{-1}), les deux corps absorbant en commun entre 1070 et 1120 cm^{-1} .

Il est à noter que le mélange pourrait contenir du pentaborane-9 en faible quantité (comparable à celle du tétraborane) sans que celui-ci puisse être mis en évidence, toutes ses bandes caractéristiques étant masquées par celles des autres constituants (l'appareil ne permettait pas d'obtenir la région située vers 615 cm^{-1} où le pentaborane-9 présente une forte absorption; ceci montre l'intérêt de pouvoir utiliser la bande de 16 à 25 μ).

Les mélanges le plus souvent rencontrés sont: acide chlorhydrique, diborane, chlorure de bore, dichloroborane avec de faibles quantités de monochlorodiborane, provenant de la réduction du chlorure de bore, ou diborane, tétraborane, pentaborane-9, provenant de la pyrolyse du diborane (fig. 45 où le mélange ne contient que des traces de diborane).

Dans ces deux cas, l'identification ne pose pas de problème.

La figure 44 donnée en exemple montre l'absorption du groupement B_2H_5 entre 3600 et 3500 cm^{-1} puis la présence d'hydrocarbure qui absorbe entre 2850 et 3000 cm^{-1} déformant l'enveloppe des bandes d'absorption de l'acide chlorhydrique qui reste néanmoins

parfaitement décelable ;

- de 2700 à 2400 cm^{-1} , une région de forte absorption commune au diborane, au dichloroborane et au monochlorodiborane,
- de 2400 à 2300 cm^{-1} et de 1900 à 1800 cm^{-1} : absorption due au diborane, alors qu'entre 1750 et 1700 cm^{-1} , la bande est due au monochlorodiborane ;
- de 1650 à 1500 cm^{-1} : absorption commune au diborane et au monochlorodiborane, alors que la région allant jusqu'à 1225 cm^{-1} montre la bande interceptée par les dépôts blancs sur les fenêtres de la cellule ;
- le diborane absorbe ensuite entre 1225 et 1115 cm^{-1} où commence la région d'absorption commune des deux chloroboranes qui s'étend de 1115 à 1040 cm^{-1} .
- la région qui va jusqu'à 910 cm^{-1} montre que la quantité de chlorure de bore contenue dans le mélange est faible car entre les deux maxima d'absorption les plus forts de ce corps (à 990 et 945 cm^{-1}) on peut voir un pic du diborane à 970 cm^{-1} ;
- nous trouvons ensuite les absorptions caractéristiques du dichloroborane à 895 et 880 cm^{-1} (le maximum à 920 cm^{-1} est masqué par le chlorure de bore) et du monochlorodiborane à 850 et 830 cm^{-1} .
- la bande ayant son maximum à 720 cm^{-1} est due aux dépôts blancs sur les fenêtres, comme celle comprise entre 1450 et 1225 cm^{-1} , elle reste inchangée si on fait le vide dans la cellule.
- enfin, la bande ayant ses maxima à 575 et 555 cm^{-1} est due au monochlorodiborane.

La figure (45) permet de mettre en évidence la présence d'une très faible quantité de diborane (forme caractéristique de la bande à trois maxima entre 1575 et 1650 cm^{-1} où le pentaborane-9 n'absorbe que très peu), de tétraborane (pic caractéristique à 2150 cm^{-1}) et de pentaborane-9 (pics à 1800, 1425, 900 et 615 cm^{-1}); en présence d'une grande quantité de diborane, resteraient caractéristiques les bandes à 300 et 615 cm^{-1} pour le pentaborane-9 et, bien sûr,

celle du tétraborane à 2150 cm^{-1} .

Ces trois exemples de lecture des spectres de mélanges montrent les grandes possibilités de la méthode et les garanties supérieures à celles qu'offre la chromatographie : dans l'analyse spectrale, nous disposons de plusieurs pics pour un même corps et, non seulement la longueur d'onde des bandes d'absorption, mais aussi leur forme est caractéristique.

ANALYSE QUANTITATIVE

Généralités

La spectrophotométrie d'absorption infra-rouge permet l'analyse quantitative par l'utilisation de la loi de Lambert-Beer :

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abc$$

I_0 est l'intensité lumineuse que reçoit le corps absorbant et I l'intensité lumineuse qu'il transmet ; les termes A , a , b , c ont déjà été définis (cf.p. 56). La partie délicate de la mesure est le choix de la ligne de base sur laquelle il convient de définir le terme I_0 , particulièrement dans le cas d'un mélange.

Comme un corps donné présente généralement plusieurs bandes d'absorption dans le domaine étudié, nous aurons à faire un choix à partir de certains critères :

- la bande choisie doit être caractéristique du corps et située dans une région où les autres constituants du mélange n'absorbent pas ;
- l'absorption à la longueur d'onde considérée doit suivre la loi de Lambert-Beer;
- l'absorption pour le domaine de concentrations (ou de pressions) étudié doit être comprise entre 10 et 90 % pour que l'un

des deux termes I et I_0 ne soit pas trop petit par rapport à l'autre car l'erreur relative sur sa mesure serait considérable. Ceci nous amènera à utiliser les bandes de forte absorption pour les faibles pressions, celles de faible absorption pour les fortes pressions;

- les différents réglages de l'appareil (largeur de fente, gain, vitesse de déroulement du diagramme) doivent rester les mêmes pour l'étalonnage et les analyses. Les corps suivants ont été dosés par spectrophotométrie infra-rouge : acide chlorhydrique, diborane, chlorure de bore, dichloroborane, monochlorodiborane, tétraborane, pentaborane-9.

Choix des fréquences de mesures.

Les fréquences choisies ont été les suivantes :

- Acide chlorhydrique : $2865,10$ et $2821,56 \text{ cm}^{-1}$ (premier et troisième pics de la branche P) ; ces bandes ne sont pas sensibles à la présence de faibles quantités d'hydrocarbures qui modifieraient les absorptions sur la branche R du spectre).
- Diborane : les bandes utilisées sont choisies en fonction de la pression partielle du diborane et des autres constituants du mélange. Dans les mélanges acide chlorhydrique-diborane, ou acide chlorhydrique-diborane-dichloroborane-chlorure de bore, pour les pressions comprises entre 0 et 40 Torr, la bande ayant son maximum à 2500 cm^{-1} , pour les pressions comprises entre 40 et 300 Torr, la bande de fréquence 3650 cm^{-1} ; (il en est de même pour les études de l'interaction de BF_3 et BBr_3 sur le diborane).

En présence de monochlorodiborane, le problème est un peu plus complexe car ce corps absorbe à 2500 et 3650 cm^{-1} , tout comme le diborane ; comme les mélanges contenant ce chloroborane comprenaient toujours une forte proportion de diborane, celui-ci a pu être dosé d'après son absorption à 3650 cm^{-1} , en retranchant l'absorption due au monochlorodiborane calculée à partir de la quantité de ce corps

contenue dans le mélange.

- Pour les mélanges tels que: diborane - tétraborane - pentaborane-9, nous avons utilisé la méthode de Mc Carty, Smith et Mc Donald (67).
- Dichloroborane : En l'absence de diborane (mélange stable dichloroborane - chlorure de bore), on peut utiliser indifféremment les bandes à 2610 - 2630, 1110, 1095, 1085, 900 et 885 cm^{-1} . En présence de diborane, on peut utiliser les cinq dernières fréquences ci-dessus et si le mélange contient du monochlorodiborane, on ne peut prendre que les pics à 900 et 885 cm^{-1} .
- Monochlorodiborane : On peut utiliser les bandes à 850 et 830 cm^{-1} , mais les difficultés de la détermination de la ligne de base en présence de dichloroborane peuvent faire préférer les bandes à 555 et 575 cm^{-1} .
- Chlorure de bore : nous avons eu, la plupart du temps, à doser du chlorure de bore contenu en fortes proportions dans un mélange ; en l'absence de diborane, on peut utiliser les deux pics d'absorption situés à 1910 et 1995 cm^{-1} ; ces pics sont masqués par le diborane qui absorbe entre 1800 et 1950 cm^{-1} et nous avons alors utilisé le pic à 465 cm^{-1} ou celui situé à 1420 cm^{-1} (pour ce dernier, il faut tenir compte d'une éventuelle absorption d'anhydride borique).

Etalonnages :

- Lorsque les produits ont pu être obtenus purs et sont suffisamment stables, nous avons fait des séries de spectres pour des pressions comprises dans le domaine d'utilisation courante: c'est le cas pour l'acide chlorhydrique, le diborane (fig.47), le monochlorodiborane (fig. 46) et le chlorure de bore.

- Dans le cas du dichloroborane, nous n'avons pu l'obtenir pur que sous très faible pression (inférieure à 10 mm) et la décomposi-

tion en chlorure de bore et diborane devient perceptible en 30 mn environ. Par contre, sa stabilité est remarquable en présence d'un excès de chlorure de bore. L'étalonnage a été effectué grâce à l'utilisation conjuguée de la spectrophotométrie infra-rouge et la chromatographie : le capillaire d'introduction des échantillons gazeux du chromatographe et la cellule d'analyse par infra-rouge sont reliés entre eux et à un ballon contenant du dichloroborane stabilisé par du chlorure de bore ; nous pouvons donc introduire une certaine quantité du mélange, sous une même pression dans le capillaire et dans la cellule.

Nous effectuons une analyse par spectrophotométrie et par chromatographie avec l'argon comme gaz vecteur, cette dernière technique étant utilisée comme méthode d'hydrolyse, suivant le procédé de Myers et Putnam que nous avons décrit précédemment (Cf. p. 18). Le dichloroborane hydrolysé et l'hydrogène obtenu se correspondent mole à mole et nous devons trouver une relation entre la hauteur du pic et la quantité d'hydrogène correspondante; pour cela, nous faisons une vingtaine d'introductions d'hydrogène sous des pressions allant de 1 à 60 Torr (dans ce domaine de concentrations, les phénomènes de distorsion de pics, signalés p. 49 n'apparaissent pas et la variation de la hauteur du pic d'hydrogène en fonction de la pression est parfaitement linéaire), en utilisant le même capillaire que pour l'analyse du mélange dichloroborane - chlorure de bore ; à température constante, le volume du capillaire d'introduction restant le même, nous obtenons une droite qui donne la hauteur du pic en fonction de la pression ; nous connaissons donc la pression partielle du dichloroborane contenu dans le mélange chromatographié et par conséquent la pression partielle dans la cellule d'analyse infra-rouge. Il est possible, par une série de mesures, de déterminer l'absorbance du dichloroborane en fonction de sa pression partielle sans avoir à l'isoler (Fig. 48).

Le coefficient d'absorption obtenu est différent de celui donné par NADEAU et OAKS (58) .



ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE

Les constituants de la phase solide présente dans l'autoclave après réduction du chlorure de bore par l'hydrogène en présence d'un métal sont principalement l'excès de métal n'ayant pas réagi et le chlorure de ce métal, formé lors de la réaction; nous pouvons y trouver en outre :

- du décaborane et des hydrures de bore plus condensés (polymères jaunes ou bruns),
- du bore élémentaire,
- des borures métalliques,
- l'hydruire du métal.

Une analyse quantitative de tous les composés pouvant être présents s'est avérée pratiquement impossible et de peu d'intérêt car les corps autres que le métal en excès et son chlorure ont toujours été trouvés en très petites quantités. Les essais suivants ont été effectués :

Recherche du décaborane .

Les solides récupérés dans l'autoclave sont traités par le sulfure de carbone dans un extracteur de Soxhlet pendant 4 à 6 h ; la solution est concentrée par évaporation jusqu'à ce que son volume soit ramené à 1 cm³ environ. Cette solution est analysée par spectrographie infra-rouge qui, dans certains cas, révèle la présence de décaborane ; une mesure semi-quantitative, basée sur un étalonnage effectué sur la bande 2560 cm⁻¹ a montré que la quantité de décaborane ainsi obtenue était de l'ordre de quelques milligrammes.

Recherche des hydrures de bore plus condensés que le
décaborane et du bore élémentaire.

La recherche du bore élémentaire est effectuée de la façon suivante : le résidu solide, après extraction au Soxhlet, est traité, dans le cas où le métal est l'aluminium, par la soude qui transforme l'aluminium et son chlorure en aluminat soluble ; un hydrure métallique serait également détruit dans ces conditions ; le résidu est traité par l'acide chlorhydrique dilué, puis lavé à l'eau distillée. Le dosage du bore total est effectué par la méthode classique qui consiste à transformer le bore en acide borique par le sulfate cérique ; nous la décrirons brièvement ci-dessous :

Le bore est attaqué par un excès connu de sulfate cérique en solution sulfurique suivant la réaction :



l'excès de sulfate cérique est dosé par une solution de sel de Mohr :



Le sel de Mohr a été titré au préalable à l'aide d'une solution étalon de bichromate de potassium.

Si le bore combiné sous forme de borure métallique ne peut réduire le sulfate cérique, il n'en va pas de même avec les hydrures solides non hydrolysables qui sont réducteurs à la fois par le bore et par l'hydrogène qu'ils contiennent.

Les résultats obtenus montrent que la quantité de bore ainsi dosée soit sous forme combinée d'hydrure, soit sous forme libre était faible : de 10 à 50 mg pour une quantité de bore engagé sous forme de chlorure de bore de l'ordre de 2,5 g ; une exception cependant : lors d'une réduction par le magnésium, nous avons obtenu 650 mg de bore ou d'hydrure solide.

La même méthode s'applique pour le dosage du solide obtenu lors de la réduction du chlorure de bore par le magnésium.

Lors de l'emploi du calcium ou du sodium, le résidu solide est traité par l'alcool absolu, puis par l'acide chlorhydrique dilué ; le résidu, noir, est dosé comme précédemment par le sulfate cérrique.

Recherche des borures métalliques.

Lorsque la réduction est effectuée en présence de magnésium, il peut se former un borure et celui-ci sera hydrolysé lors de l'attaque du résidu solide par la soude.

Par contre, les borures d'aluminium et de calcium doivent résister aux différents traitements décrits au paragraphe précédent et se retrouver sous forme de résidu solide noir après le traitement par le sulfate cérrique ; effectivement, dans quelques cas, nous obtenons une très faible quantité de solide noir inattaqué. Le dosage s'effectue alors par une fusion alcaline qui transforme le borure en borate qui est ensuite dosé par acidimétrie. Le dosage est impossible lorsque le chlorure de bore a été introduit dans l'autoclave par l'intermédiaire d'une ampoule scellée car les débris de verre Pyrex contiennent des borates qui interfèrent sur le dosage. Le dosage effectué à deux reprises sur un échantillon exempt de Pyrex a donné une quantité de borures très faible, de l'ordre de 10 mg.

Hydrures métalliques

Dans les mélanges solides obtenus, la mise en évidence d'hydrures métalliques n'a pas été possible, mais la formation de ces composés est tout à fait vraisemblable dans les conditions opératoires de la réaction de réduction où la pression d'hydrogène est de l'ordre de 150 à 250 bars.



CHAPITRE II

ETUDE DE LA PREPARATION DU DIBORANE

REDUCTION DE L'ESTER TRIMETHYLBORIQUE

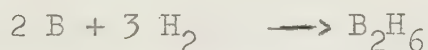
GENERALITES.

Les données relatives à la préparation d'hydrures de bore à partir de composés oxygénés du bore, dont nous disposons en entreprenant ce travail (35 à 41) étaient constituées uniquement par des brevets, qui peuvent se résumer ainsi :

On peut obtenir des hydrures de bore au départ d'anhydride borique ou d'un borate métallique par chauffage en présence d'un métal et d'hydrogène, à des températures allant de 100 à 3000°C, la pression d'hydrogène allant de 0,5 à 1000 bars. Il peut être ajouté des chlorures métalliques (AlCl_3 , NaCl) faisant office de fondants. Le métal peut être remplacé par du bore, du carbone, un carbure ou un borure métallique (38).

Au lieu d'anhydride borique ou de borate métallique, on peut utiliser un ester borique (36, 41).

On peut admettre, en première approximation, que la réduction d'un borate métallique ou de l'anhydride borique se produit suivant le schéma suivant :



où M représente le métal. La première réaction nécessite une température élevée, incompatible avec la stabilité des hydrures de bore.

Par contre, on peut raisonnablement penser que la réduction d'un ester borique suivant



aura lieu à température plus basse et que cette réaction sera donc plus favorable à la formation des hydrures de bore ; on aurait en effet une réaction du type organique au lieu d'une réaction du type aluminothermie avec l'anhydride borique.

Les données thermodynamiques complètes pour l'étude de cette dernière réaction n'étant pas disponibles dans la littérature, nous avons étudié successivement la réduction de l'ester par l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et en présence d'un métal électropositif, le sodium ou le magnésium.

PREPARATION DE L'ESTER TRIMETHYLBORIQUE ET DES CATALYSEURS

Préparation de l'ester triméthylborique.

Le borate de méthyle peut se préparer par estérification du méthanol par l'acide ou l'anhydride borique, ou par le borax en milieu acide, ou encore par un halogénure de bore ; ce dernier procédé semble être le moins économique. L'estérification étant une réaction équilibrée, on déplacera favorablement l'équilibre par élimination de l'un des produits formés. L'ester triméthylborique bout à 68°C, le méthanol à 64°C ; ces deux corps donnent un azéotrope bouillant à 54,5°C et dont la composition répond à la formule : $B(OCH_3)_3, CH_3OH$; celui-ci sera donc facilement éliminé du milieu réactionnel par distillation.

En partant de l'anhydride borique, la réaction :



entraînera l'hydrolyse d'une partie de l'anhydride :



Le bilan final sera :



Si le rapport molaire $\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{B}_2\text{O}_3}$ est suffisamment grand, l'acide borique formé sera aussi estérifié:



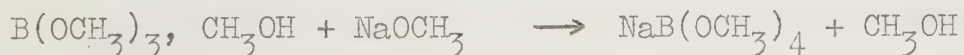
L'estérification est conduite dans un ballon de deux litres surmonté d'une colonne Gadaskin à rétrogradateur ; un réfrigérant descendant condense les vapeurs ayant distillé et un collecteur de fractions à trois voies permet de ne conserver que le coeur du distillat, tout en évitant le contact de l'humidité, la communication de l'appareil avec l'atmosphère se faisant par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium ou d'une soupape à acide sulfurique. L'ester méthylborique est en effet hydrolysable même au contact de l'humidité de l'air.

La coupure de l'azéotrope peut se faire suivant l'une des quatre méthodes indiquées ci-dessous :

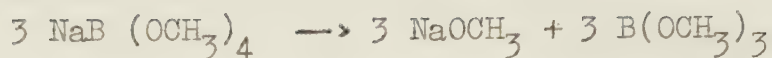
- Distillation de l'azéotrope méthanol - sulfure de carbone à partir du mélange ternaire méthanol - borate de méthyle - sulfure de carbone (68). Nous avons éliminé ce procédé car la présence de traces de sulfure de carbone dans l'ester peut empoisonner le catalyseur d'hydrogénation.

- Extraction (68) ou distillation (69) avec de l'acide sulfurique concentré : les rendements donnés par les auteurs ne sont pas très élevés : 42 % dans le premier cas, moins de 85 % dans le second cas.

- Décomposition du tétraméthoxyborate de sodium $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$, obtenu par action du méthylate de sodium sur l'azéotrope (70,71) :



Par distillation, sous pression normale, on chasse le méthanol libéré, puis par chauffage à 250°C, sous vide de quelques centimètres de mercure, on obtient l'ester, suivant la réaction:



Nous n'avons obtenu, par cette méthode, assez complexe, que des rendements très faibles.

- Utilisation d'un sel métallique.

L'azéotrope est agité sur le chlorure anhydre de lithium, de zinc, ou de magnésium. On observe la formation de deux couches : la couche supérieure est constituée par l'ester pur, la couche inférieure est une solution de sel dans le méthanol ; on sépare par décantation.

L'ester est distillé pour éliminer les dernières traces de méthanol ; la distillation de la couche inférieure permet de récupérer le méthanol et le sel métallique qui sont recyclés.

Préparation des catalyseurs.

Nous nous sommes limités à des catalyseurs au nickel et au bisulfure de molybdène MoS_2 .

Le nickel utilisé a été préparé par trois méthodes différentes :

- Décomposition du formiate de nickel $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$, $2 \text{ H}_2\text{O}$ à 250°C dans un courant d'hydrogène,

- Réduction par l'hydrogène à $180-200^\circ\text{C}$ de l'oxyde de nickel obtenu par calcination du carbonate ou du nitrate,

- Nickel Raney préparé à partir de l'alliage nickel-aluminium par attaque à la soude caustique (72).

Le bisulfure de molybdène est obtenu suivant le procédé décrit par EMMETT (73) (réduction de MoS_3 par l'hydrogène).

APPAREILLAGE

L'appareil utilisé (fig.49), entièrement en verre Pyrex, se compose d'un ballon tricol de 1000 ml contenant l'ester, et dans lequel barbote un courant d'hydrogène (1 à 5 bulles/seconde) qui entraîne un peu d'ester vers le tube à réaction.

Ce tube, de diamètre variable, suivant les essais (de 16 à 40 mm), contient le catalyseur placé entre deux tampons de laine de verre, sur une longueur de 3 à 5 cm; une gaine thermométrique permet de mesurer la température au sein du catalyseur. Le tube est relié, par l'intermédiaire de rodages coniques, d'une part au ballon tricol, d'autre part, à un piège en doigt de gant, refroidi à -80°C , qui condense la majeure partie de l'ester n'ayant pas réagi.

Nous avons ensuite disposé successivement deux pièges refroidis à -80°C (mélange carboglace-acétone) et un piège refroidi à la température de l'azote liquide.

Les manomètres à mercure et des robinets permettent de contrôler la pression dans le système de piégeage et d'isoler les pièges.

A la sortie de l'appareil, un robinet à trois voies permet soit d'envoyer les gaz vers l'extérieur par l'intermédiaire d'une soupape à mercure destinée à empêcher toute rentrée d'air, soit de faire le vide dans l'appareil avant et après chaque manipulation.

MANIPULATION .

Dans le cas de l'utilisation du nickel Raney, celui-ci est introduit dans le tube à réaction en suspension dans l'alcool (il doit en effet être maintenu à l'abri de l'air) ; on chasse l'alcool par chauffage sous vide.

La réduction par l'hydrogène du trisulfure de molybdène MoS_3 en bisulfure MoS_2 se fait aussi dans le tube à réaction.

Le magnésium en poudre est lavé avec un mélange éther-

alcool qui élimine la graisse enrobant les grains, avant son introduction dans le tube à réaction.

Lors de l'utilisation du sodium comme métal réducteur, le tube à réaction a été remplacé par un tube vertical portant, au tiers inférieur de sa hauteur, un verre fritté n°0 qui supportait le sodium.

L'appareil est soigneusement dégazé sous vide, puis on rétablit la pression atmosphérique en le remplissant avec de l'hydrogène; on introduit l'ester dans le ballon tricol par la tubulure latérale en ouvrant le robinet B.

On fait passer pendant 4 à 6 heures, un courant régulier d'hydrogène qui entraîne l'ester par barbotage. L'ester n'ayant pas réagi est retenu dans les pièges à -80°C tandis que dans le piège à azote liquide, se condensent les produits à bas point d'ébullition; l'hydrogène s'échappe dans l'atmosphère par la soupape à mercure.

En fin de manipulation, on arrête le courant d'hydrogène et on ferme les robinets A, C et D; on laisse réchauffer les gaz condensés dans le piège à azote liquide et on les enflamme à la sortie de la soupape à mercure.

S'ils contiennent du diborane ces gaz doivent brûler avec une flamme verte, noircir un papier imprégné de nitrate d'argent, et décolorer une goutte de permanganate de potassium.

RESULTATS .

Au cours de ces essais qui ont eu lieu à des températures comprises entre 100 et 500°C , il nous a été impossible de mettre en évidence la présence de diborane (Tableau X).

Avec du nickel réduit servant de catalyseur, nous avons obtenu des hydrocarbures pour les températures de 300 à 500°C ; le tube à réaction porte un dépôt blanc non volatil (vraisemblablement de l'anhydride borique) et un dépôt noir très mince, en quantité trop

faible pour être analysé.

Dans le cas de la catalyse par du nickel Raney, des hydrocarbures sont obtenus dès 150°C.

Si, au catalyseur normalement préparé, on ajoute une quantité égale d'alliage nickel-aluminium pulvérisé, on n'observe pas la formation d'hydrocarbures à 100 et 200°C, mais seulement à partir de 300°C. A cette dernière température, on note un dépôt d'un noir profond à la hauteur des premiers grains du catalyseur; un essai de recherche du bore a donné un résultat négatif; à la sortie du four, nous avons observé la présence d'anneaux colorés successivement en jaune, bleu pâle, mauve, marron et blanc; au bout de 24 h, en atmosphère d'hydrogène, ces anneaux sont devenus uniformément blancs.

La très faible quantité de ces produits n'a pas permis d'en faire l'analyse.

La spectrophotométrie infra-rouge a montré que les gaz recueillis ne contenaient pas de liaison B-H et la chromatographie qu'ils pouvaient contenir jusqu'à 9 composés différents avec surtout de l'éthane, un peu de propane et butane et vraisemblablement du méthane.

Dans tous les cas, il y a formation de méthanol.

Dans les essais 6,7,8,15,17, (Tableau X) on note la libération d'une très faible quantité de bore élémentaire accompagné de particules charbonneuses.

Dans les essais 16 et 17, nous avons obtenu une petite quantité de borohydrure de sodium.

CONCLUSIONS.

La réduction de l'ester triméthylborique par l'hydrogène en présence d'un métal ou d'un catalyseur entre 100 et 500°C ne donne pas lieu à la formation d'hydrure de bore.

Le fait qu'on obtienne du bore élémentaire indique qu'il y a peut-être eu formation d'hydrures de bore, mais que ceux-ci sont

décomposés en leurs éléments.

La formation d'hydrocarbures est la règle générale.

Un brevet (74) postérieur à notre étude semble insister particulièrement sur la réduction, sous pression, d'esters à longue chaîne carbonée, ou d'esters aromatiques, et il est possible que ceux-ci forment des groupements plus stables que le groupe $-OCH_3$ de l'ester triméthylborique.

Bien après que nous ayons abandonné cette recherche, une étude a été publiée (75) sur la réduction de l'anhydride borique par l'hydrogène sous forte pression (750 bars) en présence d'aluminium et de chlorure d'aluminium (ou de son eutectique avec le chlorure de sodium). Les rendements sont de 50 % par chauffage à $175^{\circ}C$ pendant 5 h; ils tombent à 5 à 12 % si la pression d'hydrogène est de 150 à 200 bars et sont nuls pour des pressions de 1600 bars. Les auteurs admettent que le chlorure d'aluminium concourt à la formation de l'intermédiaire $AlH_x Cl_{3-x}$. Les conditions de cette réduction sont évidemment très différentes de celles que nous avons utilisées.

REDUCTION DU TRICHLORURE DE BORE

GENERALITES.

A la suite des travaux de HURD (30) sur la réduction du trichlorure de bore par l'hydrogène en présence d'un métal, seules MIKHEEVA et DYMOVA (76) ont publié sur ce sujet (nous faisons abstraction des publications où le métal est remplacé par son hydrure). Par contre, les brevets sont nombreux (31,32,77 à 84), l'un d'eux couvrant la réduction des trihalogénures de bore par l'hydrogène seul (85). Les auteurs de ce dernier brevet ont récemment publié les résultats de leurs travaux (111).

Nous n'analyserons pas les brevets qui couvrent évidemment un domaine extrêmement vaste mais nous décrirons brièvement les résultats de HURD et de MIKHEEVA et DYMOVA.

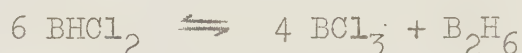
HURD fait passer un mélange d'hydrogène et de chlorure de bore dans les proportions molaires 3/1 sur un lit de poudre d'aluminium porté entre 320 et 500°C ; un premier piège retient le chlorure d'aluminium formé, un second piège, à -80°C, le chlorure de bore n'ayant pas réagi et un troisième piège, à -190°C, retient le diborane. Le rendement varie de 6 % à 360°C ; à 30 % à 450°C et il se forme, d'après l'auteur du monochlorodiborane B_2H_5Cl ; après réaction, ce corps est converti en diborane par distillation à reflux :



La réaction ne se produit pas au-dessous de 300°C. Il se forme au maximum 1 % de bore libre sauf à haute température où il s'en forme jusqu'à 5 %. Les résultats sont moins bons en utilisant le magnésium ou le zinc au lieu d'aluminium. Avec le bromure de bore, l'auteur obtient un peu de diborane à 250°C tandis que la réaction du fluorure de bore sur le magnésium ou l'aluminium à 375°C étant exothermique, ne donne que peu de diborane.

L'étude de MIKHEEVA et DYMOVA est une variante de la méthode de HURD dans laquelle les auteurs utilisent divers alliages d'aluminium, particulièrement des alliages d'aluminium et de cuivre, sans que ceci, du reste, améliore les résultats de HURD ; les auteurs admettent la formation intermédiaire de l'hydruure AlH_3 et du monochlorodiborane B_2H_5Cl .

Bien qu'elle ne soit pas relative à la préparation du diborane, mentionnons une publication de LYNDIS et STERN (56) donnant un mode de préparation du dichloroborane $BHCl_2$ (passage d'un mélange d'hydrogène et de chlorure de bore dans un tube chauffé à 450-500°C et contenant du magnésium granulé) ; ces auteurs signalent que le dichloroborane $BHCl_2$ se décompose à 25°C en diborane et chlorure de bore (87) :



Notons encore que LYNDIS et STERN obtiennent le dichloroborane en opérant dans les mêmes conditions que HURD alors que celui-ci déclare obtenir du monochlorodiborane ; quoi qu'il en soit, les résultats que nous venons d'analyser et dont nous pouvons rapprocher la réduction du chlorure de bore dans la décharge électrique (26) et celle du diboretétrachlorure B_2Cl_4 (88) conduisent à admettre que les chloroboranes sont des corps intermédiaires qui se produisent lors de la réaction :



suivie ou non par :



(M étant un métal monovalent)

Les taux de conversion assez faibles donnés dans la littérature nous ont conduit à penser que certaines des réactions entrant dans le bilan global (1) ci-dessus étaient équilibrées et qu'il pourrait

être intéressant d'utiliser de l'hydrogène sous pression.

L'existence très probable de réactions intermédiaires inconnues ne permet pas de faire une étude thermodynamique de la réduction ; néanmoins, on obtient une première approximation en considérant la réaction globale (1) ; on trouve pour variation d'énergie libre :

$\Delta G_{298} \approx 65$ kcal. Le bilan est donc défavorable; nous avons quand même effectué, sans succès, quelques essais d'hydrogénation sous des pressions allant de 20 à 200 bars, en présence de catalyseurs (mousse de platine, noir de palladium), en supposant qu'une réaction entre le chlorure de bore liquide et l'hydrogène en phase adsorbée sur le catalyseur donnerait du diborane et de l'acide chlorhydrique à l'état gazeux.

Nous avons ensuite envisagé la réaction :



où M est un métal monovalent. Le calcul de la variation d'énergie libre

ΔG_{298} suivant la nature du métal donne les résultats suivants :

Métal	ΔG_{298} kcal.
fer	+ 37,8 (formation de FeCl_3)
fer	- 16 (formation de FeCl_2)
Zinc	- 63
aluminium	- 107,25
magnésium	- 222,6
calcium	- 337,5
sodium	- 352,5
lithium	- 353
potassium	- 384,5

Le bilan est donc, à priori, favorable ; la réaction a effectivement lieu pour des températures peu élevées.

REACTIFS.

Nous avons utilisé :

- hydrogène : qualité "U" titrant 99,998 % , de la Société "L'Air Liquide".
- chlorure de bore : qualité "3 N", titrant 99,9 % de la Société "Light" (Angleterre).
- aluminium, magnésium : plusieurs échantillons de granulométries différentes ont été utilisés (diamètre des grains toujours inférieur à 0,25 mm) ; ils ont été lavés avec un mélange éther-alcool pour éliminer la graisse qui enrobe le métal.
- calcium : nous avons obtenu des copeaux par perçage de barres de calcium ;
- sodium : des copeaux ont été préparés à partir d'un bloc de sodium et maintenus dans l'éther de pétrole anhydre pour éviter leur oxydation par l'air.

APPAREILLAGE .

L'appareil utilisé comprend deux parties bien distinctes : un autoclave dans lequel se fait la réaction et un système de pièges qui permet la récupération et la séparation des produits obtenus.

- Autoclave et ses accessoires.

Nous avons utilisé l'appareillage pour hautes pressions "Prolabo" comprenant :

- un autoclave de 250 ml ou de 500 ml en acier inoxydable 18/8 Mo, timbré à 450 bars (utilisation en service continu 300 bars).
- un four permettant de chauffer les autoclaves à 400°C.
- un dispositif, permettant d'agiter l'autoclave, entraîné par un moteur électrique.
- des vannes et dispositifs de raccordement pour haute pression et une soupape de sécurité munie d'une pastille d'éclatement

étalonnée à 300 bars.

- les pressions sont mesurées à l'aide, soit d'un manomètre "Prolabo" soit d'un manomètre "bourdon", type "vérité", muni d'un séparateur à membrane recouverte de téflon.

- La température de l'autoclave est mesurée à l'aide d'un couple BTE - CTE dont la soudure chaude est placée dans un logement prévu à cet effet sur les autoclaves et dont les soudures froides sont maintenues à 0°C dans la glace fondante. Nous avons monté un dispositif de régulation de température fonctionnant par "tout ou rien" à l'aide d'un régulateur galvanométrique à palpeur de "la Pyrométrie Industrielle".

Dispositif de piégeage.

L'appareil, schématisé à la figure 50, comprend 5 pièges A,B,C,D et F et deux serpentins E et G ; un ensemble de robinets et de manomètres ainsi que les sorties 1 à 6 permettent d'isoler les différents pièges, d'en contrôler la pression et d'y recueillir les différentes fractions du mélange contenu dans l'autoclave. Les pièges C et D et le serpentin E peuvent être maintenus à n'importe quelle température comprise entre la température ambiante et -196°C. Nous avons d'abord utilisé, pour refroidir les pièges, les bains thermostatiques obtenus par la fusion des corps suivants:

- acétone - 95°C
- éthanol -114°C
- éther éthylique -116°C
- propanol -126°C
- pentane -131°C

mais les risques d'incendie étant considérables, nous avons rapidement abandonné cette technique. Chaque piège est placé dans un bloc d'aluminium de 25 cm de haut et 15 cm de diamètre, percé suivant son axe d'un trou de 6 cm de diamètre servant de logement au piège ; un

système de poulies et de contrepoids permet le déplacement vertical de chaque bloc et on peut les amener en position haute à entourer les pièges et le serpentin, qui sont complètement dégagés si les blocs sont en position basse.

Chaque bloc est placé dans un vase de Dewar de 6 litres dans lequel des additions périodiques d'air liquide permettent de maintenir la température désirée à quelques degrés près. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à isopentane placé dans l'un des deux trous, percés à cet effet dans les blocs.

MODE OPERATOIRE

Remplissage de l'autoclave.

Le métal choisi est placé dans l'autoclave : le calcium directement, le magnésium ou l'aluminium en suspension dans l'alcool, le sodium dans l'éther de pétrole.

Au cours de nos premiers essais, le chlorure de bore était d'abord condensé dans une ampoule qui était scellée puis placée dans l'autoclave. Celui-ci était chauffé sous vide pour éliminer l'air et éventuellement l'alcool ou l'éther de pétrole ; cette façon de procéder a deux inconvénients : d'une part, il arrive que l'ampoule se brise prématurément ou, au contraire, qu'elle ne se brise pas lors de la mise sous pression ; d'autre part, les débris de verre Pyrex se sont avérés gênants lors de l'analyse des résidus solides restant dans l'autoclave.

Par la suite, nous avons opéré de la façon suivante : après introduction du métal et chauffage sous vide, le fond de l'autoclave est refroidi dans l'azote liquide ; l'autoclave est alors relié à un ballon contenant une quantité de chlorure de bore déterminée par pesée. Lorsque la condensation est terminée, l'autoclave est réchauffé

jusqu'à la température ambiante et rempli d'hydrogène sous la pression désirée.

Réaction.

L'autoclave est ensuite placé dans le four et chauffé à la température choisie pendant un temps déterminé, avec une agitation vigoureuse, puis refroidi.

Vidange de l'autoclave.

L'autoclave est relié au système de piégeage (entrée 1, fig. 50) dans lequel on fait préalablement le vide ; tous les pièges sont plongés dans l'air liquide. Le dernier manomètre, situé après le serpentin G, est tel que le tube manométrique, plongeant dans le mercure ait une hauteur immergée, inférieure à celle des autres manomètres ; à l'ouverture de la vanne de l'autoclave, les gaz traversent l'appareil ; seul l'hydrogène n'est pas condensé et s'échappe par le dernier manomètre.

Lorsque les gaz sont à la pression atmosphérique, le vide est fait à l'aide d'une pompe à palettes branchée à la sortie 6. Puis l'autoclave est chauffé à 60-80°C pour faciliter la vaporisation et la désorption des corps dont le point d'ébullition est voisin de la température ambiante.

Condensation fractionnée.

Après que l'autoclave ait été séparé du montage, tous les pièges sont réchauffés, sauf A, qui est toujours plongé dans l'air liquide et où les gaz vont se condenser. Après quoi, les pièges B et C et le serpentin E sont portés à des températures décroissantes, respectivement -120, -130, et -140°C ; le piège F et le serpentin G sont plongés dans de l'air liquide. On laisse alors le piège A se réchauffer lentement en remplaçant le Dewar plein d'air liquide dans lequel il

plongeait par un vase de Dewar ou de d'Arsonval vide. Le chlorure de bore est retenu dans le piège à -120°C ; on retrouve des traces de chlorure de bore et des produits intermédiaires (chloroboranes) dans le piège à -130°C ; le piège à -140°C ne contient que des traces des produits précédents, des traces de diborane et des traces d'acide chlorhydrique ; ces deux derniers corps sont piégés dans l'air liquide.

La fraction piégée à -180°C est ensuite condensée dans un ballon de volume connu où sa pression est mesurée ; sa composition est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, ou par spectrophotométrie infrarouge.

Les fractions piégées à -130 et -140°C sont analysées de la même manière afin de vérifier que la séparation a été correctement effectuée et, si leur volume le justifie, elles sont jointes à la fraction principale obtenue à -120°C ; cette fraction est recueillie dans une ampoule tarée et pesée. Les analyses effectuées, tant par spectrophotométrie infrarouge que par chromatographie montrent que la vapeur saturante de cette fraction est plus riche que le liquide en chloroboranes. Ceci est compréhensible étant donnés les points d'ébullition (obtenus par estimation ou extrapolation des courbes de tension de vapeur) des chloroboranes (49) :

monochlorodiborane : $T_E = -11,0^{\circ}\text{C}$

dichloroborane : $T_E = 0,2^{\circ}\text{C}$

Rappelons que la température d'ébullition du chlorure de bore est de $12,5^{\circ}\text{C}$. Il n'est pas impensable, toutefois, que les chloroboranes soient solubles dans le chlorure de bore qui, par ailleurs, est un excellent solvant de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique et que la pression totale d'un mélange de chlorure de bore et de chloroboranes ne soit pas la somme des tensions de vapeur de ses constituants.

Nous avons donc analysé la phase liquide en transvasant dans un ballon de 1 litre, où elle se vaporise, une fraction de ce liquide, contenue dans une ampoule de faible volume (35 à 40 ml) où la phase vapeur est peu importante.

RESULTATS

Formation exclusive de dichloroborane.

Deux essais effectués à une température de 10°C , l'un avec un temps de contact de 15 h, l'autre avec un temps de contact de 450 h, ont montré qu'il se formait du dichloroborane. Deux autres essais, effectués l'un à 50°C , pendant 4 h, l'autre à 100°C , pendant 3 h, ont donné le même résultat.

Notons que nous avons obtenu du diborane dans la fraction des gaz condensés à -180°C pour une réaction de 18 h à environ 20°C . Tous ces essais étaient effectués en présence d'aluminium avec une pression d'hydrogène supérieure à 140 bars. Le fait que le dichloroborane se forme au cours de réactions donnant du diborane alors que le monochlorodiborane n'apparaît pas, nous a conduit à penser que le premier stade de la réaction est la formation du dichloroborane et non celle du monochlorodiborane comme le laissent supposer les publications de HURD et de MIKHEEVA et DYMOVA. Nous avons alors effectué deux essais dans les mêmes conditions que ces auteurs, l'un en présence d'aluminium, l'autre en présence de magnésium, en utilisant l'appareil qui nous avait servi lors de la réduction de l'ester triméthylborique par le sodium, mais en ne gardant que deux pièges refroidis à l'air liquide pour condenser la totalité des gaz produits. L'hydrogène barbotait dans le chlorure de bore, maintenu à environ -20°C et le mélange passait sur le métal chauffé vers 350°C ; nous avons obtenu exclusivement du dichloroborane, aucune trace de monochlorodiborane ou de diborane n'étant perceptible par spectrophotométrie infra-rouge. Ce résultat recoupe parfaitement celui obtenu par LYNDY et STERN (56) à une température un peu plus élevée (400 à 450°C). Par contre, ceci ne correspond pas aux conclusions de HURD d'une part et de MIKHEEVA et DYMOVA d'autre part, qui analysaient leurs produits par hydrolyse en dosant l'"hydrogène actif", ceci sans discerner s'il provenait de diborane, dichloroborane ou monochlorodiborane. Ils se basaient, pour admettre

la formation de monochlorodiborane, sur les résultats obtenus par SCHLESINGER (7), lors de la réduction du chlorure de bore par l'hydrogène dans l'effluve électrique.

Formation de diborane.

En faisant varier la température de la réaction de 20 à 400°C, le temps de réaction de 1 à 36 h, la pression d'hydrogène de 150 à 250 bars et en utilisant pour réduire le chlorure de bore, l'aluminium, le magnésium, le calcium ou le sodium, nous avons toujours obtenu du diborane sauf dans les manipulations citées au paragraphe précédent (cf. Tableau XI).

Les premiers essais montrèrent que, de façon très générale, nous obtenions du diborane mélangé à du gaz chlorhydrique. A propos de ces réactions, il faut signaler que l'hydrogène sous pression peut réduire le chlorure d'aluminium avec formation d'acide chlorhydrique (8), mais que ceci n'est pas signalé pour les chlorures de magnésium, calcium ou sodium; or, en utilisant ces métaux, nous avons obtenu quand même de l'acide chlorhydrique. Il est apparu également que le chlorure de bore récupéré après la réaction contenait des produits autoinflammables qui pouvaient être soit des hydrures supérieurs, soit du monochlorodiborane. Nous avons constaté que le chlorure de bore utilisé contenait de l'acide chlorhydrique dissous et que l'hydrolyse du chlorure de bore se produisait même dans un appareil soigneusement dégazé.

Dans tous les cas, le chlorure de bore recueilli après le fractionnement contient du dichloroborane, la présence de monochlorodiborane en faibles quantités étant fréquente (essais 5,10,12,14) ; il est possible de mettre en évidence la formation de tétraborane et à l'état de traces, de pentaborane-9.

Nous donnons dans le Tableau XI les valeurs de la conversion en diborane et du rendement calculé d'après la quantité de chlorure de bore consommé en admettant que le produit récupéré soit

uniquement du chlorure de bore (la conversion est le pourcentage de diborane obtenu par rapport à ce qu'on obtiendrait si tout le chlorure de bore engagé donnait du diborane). Ceci représente le diborane effectivement obtenu sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une décomposition des chloroboranes ; nous avons vérifié que le fractionnement à basse température ne modifiait pas la composition de la fraction contenant le trichlorure de bore et le dichloroborane. Lorsque la fraction contenant le chlorure de bore a été analysée par spectrophotométrie d'absorption infra-rouge, le pourcentage de dichloroborane qu'elle contenait a été indiqué (essais 6 à 9). Les résultats ne sont pas rigoureusement reproductibles : ceci semble dû essentiellement au fait que les produits de la réaction donnent des équilibres métastables ainsi que nous le verrons dans le chapitre III.

Il est difficile de déterminer avec précision l'influence du temps et de la température : on peut seulement dire que pour les températures élevées et les temps de réaction longs, la formation de dérivés solides (décaborane, borures, bore) est favorisée, alors que pour les températures inférieures à 100°C, on n'obtient généralement que du dichloroborane ainsi que nous l'avons montré au paragraphe précédent.

L'influence favorable de la pression est montrée par le fait que la réaction a lieu à température beaucoup plus basse sous pression que lorsqu'elle est effectuée à la pression atmosphérique (la réaction n'ayant alors lieu qu'au dessus de 300°C).

L'influence du métal n'est pas celle que laissent supposer les calculs thermodynamiques (cf. p. 87) ; en effet, le taux de conversion ne dépasse pas 2,5 % (essai 10) avec le calcium ; il est égal à 2,25 % avec le sodium (essai 12), et, dans les conditions opératoires voisines, en utilisant l'aluminium, on obtient 4,25 % (essai 3). Il semble que l'explication puisse être trouvée dans la différence de surface des métaux ; le sodium et le calcium utilisés étaient en copeaux ; dès le début de la réaction, ils se recouvrent d'une pellicule

de chlorure qui empêche l'attaque ultérieure et dans le cas du sodium, il apparaît que cette couche se forme avant la fusion du métal car après réaction à 140°C , les copeaux utilisés avaient gardé leur forme initiale mais étaient recouverts de chlorure. Le magnésium et l'aluminium étaient utilisés sous forme de poudre, donc avec une bien plus grande surface. Il convient de noter que l'autoclave "Prolabo", utilisé, ne pénètre pas entièrement dans le four destiné à le chauffer et qu'une partie reste donc à plus basse température ; sur cette partie, du chlorure d'aluminium se dépose par sublimation. (Le produit obtenu est d'un blanc pur et ne renferme comme impureté que des traces de décaborane); le métal sous-jacent ainsi libéré du chlorure peut à nouveau entrer en réaction; cette hypothèse semble confirmée par les résultats des essais 8 et 9, effectués dans les mêmes conditions respectivement que les essais 6 et 7, mais l'autoclave étant chauffé dans une étuve et ne possédant aucune paroi froide; les taux de conversion sont alors inférieurs.

Formation de composés solides du bore :

Nous avons pu mettre en évidence, par spectrophotométrie infra-rouge, la formation de très faibles quantités (de l'ordre de quelques milligrammes) de décaborane lorsque la température de réaction est supérieure ou égale à 150°C .

Lorsque la température dépasse 250°C , il se forme du bore libre (jusqu'à 650 mg pour l'essai 15) et dans le cas de l'utilisation du magnésium ou de l'aluminium, il se forme aussi des borures

CONCLUSION.

Les résultats ci-dessus montrent les faits suivants :

La réaction étudiée n'est jamais totale, même à haute température et avec des temps de réaction de plusieurs heures ; ceci

laisse supposer qu'il y a équilibre entre les produits de la réaction et les réactifs initiaux ; nous avons ainsi été conduits à étudier les réactions entre le diborane et l'acide chlorhydrique d'une part, et le diborane et le trichlorure de bore d'autre part, (Chapitre III).

- On obtient du diborane dans des conditions où habituellement il est décomposé (exemple : essai 15 : durée de réaction : 15 h à 400°C) ; ceci nous a conduit à étudier la pyrolyse du diborane sous forte pression d'hydrogène ;

- les taux de conversion restent toujours peu élevés, mais les pertes de bore sous forme solide (borures, hydrures supérieurs solides, bore élémentaire) sont faibles à température inférieure à 200°C et on peut les considérer comme nulles lorsqu'il ne se forme que du dichloroborane dans la phase gazeuse.

REDUCTION D'AUTRES HALOGENURES DE BORE

REDUCTION DU TRIFLUORURE DE BORE.

Nous avons fait deux essais de réduction du trifluorure de bore par l'hydrogène sous pression, en présence de sodium, l'un à 220°C, l'autre à 250°C.

Contrairement à ce que nous observions avec le trichlorure de bore, dans des conditions opératoires analogues, la quantité de gaz récupérés est très faible ; pratiquement tout l'hydrogène est fixé sous forme de composés solides.

La phase solide contient du borohydrure de sodium et vraisemblablement, en plus du sodium qui n'a pas réagi, de l'hydrure, du fluorure et du borofluorure de sodium.

Dans la phase gazeuse (quelques dizaines de millilitres), nous avons séparé par chromatographie des composés dont le spectre infra-rouge présente certaines des bandes d'absorption de la liaison Si-H ; ce sont vraisemblablement des produits de la réduction du chlorure de silicium contenu comme impureté dans le trifluorure de bore ; on ne récupère que quelques millilitres (à l'état gazeux) du trifluorure de bore initial.

Deux essais effectués avec de l'aluminium au lieu de sodium, à des températures de 150 à 200°C, n'ont donné lieu à aucune réaction.

Devant ces résultats négatifs, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de la réduction du trifluorure de bore.

REDUCTION DU TRIBROMURE DE BORE.

HURD (30) signale qu'il obtient un peu de diborane en réduisant le bromure de bore par l'aluminium dans un courant d'hydro-

gène sous des pressions de 160 à 200 bars à 150°C, en présence de sodium et d'aluminium. Les produits obtenus, analysés par spectrophotométrie infra-rouge, contiennent les deux bromoboranes BBr_2 et $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, du diborane, du bromure de bore n'ayant pas réagi et de faibles quantités d'acide bromhydrique.

On obtient ici des quantités importantes du dérivé monohalogéné $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$; cette différence avec les résultats obtenus à partir des autres dérivés halogénés du bore sera retrouvée lors de l'étude de l'action des trihalogénures de bore sur le diborane.

Compte-tenu du prix du tribromure de bore, le seul avantage que son utilisation puisse présenter sur celle du trichlorure de bore est qu'une distillation fractionnée du mélange réactionnel permet d'obtenir le diborane pur alors qu'au départ de trichlorure, le diborane ne peut être séparé de l'acide chlorhydrique avec lequel il donne un azéotrope. Comme nous avons trouvé une méthode simple pour séparer le diborane de l'acide chlorhydrique (cf. p. 113), l'emploi du tribromure de bore comme produit de départ pour la préparation du diborane ne nous semble pas intéressante.



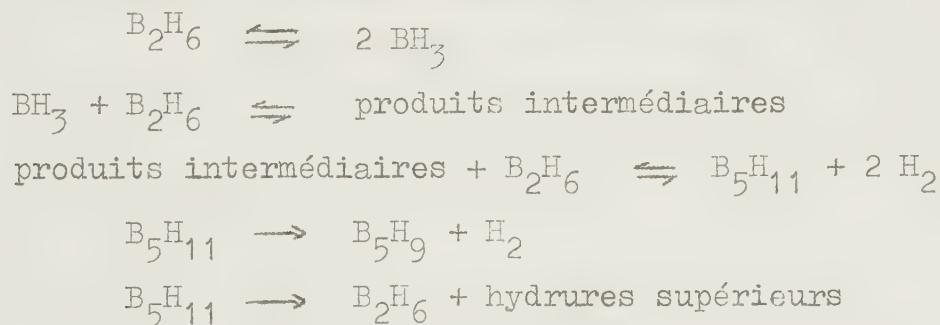
CHAPITRE III

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DU
DIBORANE

PYROLYSEGENERALITES.

L'instabilité du diborane a été mise en évidence par STOCK et ses collaborateurs (90,91,92) ; à la température ambiante, ces auteurs observent la formation de tétraborane, pentaborane-11, décaborane et hydrogène, mais pour des temps assez longs, allant de 3 à 6 mois. L'action de la chaleur sur le diborane a fait l'objet de très nombreux travaux, particulièrement depuis que, étant préparé avec de bons rendements par les méthodes autres que l'hydrolyse du borure de magnésium, le diborane est devenu le plus accessible des hydrures de bore. Sous l'action de la chaleur, le diborane se transforme, par perte progressive d'hydrogène, en un grand nombre d'hydrures, voire même en bore élémentaire (93,94). On a étudié le mécanisme et la cinétique de la pyrolyse en vue de déterminer les conditions d'obtention de certains hydrures supérieurs (pentaborane-9 et décaborane), préférentiellement à d'autres jugés moins intéressants. La réaction est si complexe que les résultats et les interprétations proposées sont très variables. Parmi les nombreuses publications relatives à ce sujet, citons en particulier celles de :

- BRAGG, Mc CARTHY et NORTON (95) qui proposent le mécanisme suivant :



- CLARKE et PEASE (96) qui, après le premier stade :

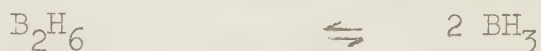


admettent la formation de l'intermédiaire B_3H_7 puis du tétraborane-10 :

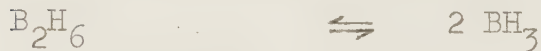


le passage aux autres hydrures se faisant par la formation d'hydrures intermédiaires instables et non définis :

- J.C. OWEN (97) qui propose la filiation suivante :



- FEHLNER (98) admet outre la scission symétrique :



la scission assymétrique :



Pour notre part, nous n'avons pas cherché à faire une étude théorique de la pyrolyse du diborane, nous avons seulement essayé de mettre au point un mode de préparation du décaborane qui ait un rendement élevé. La pyrolyse du diborane se faisant avec dégagement

d'hydrogène et certaines des réactions intermédiaires étant très probablement équilibrées, nous l'avons étudiée sous basse pression, ce qui devrait favoriser l'élimination de l'hydrogène. Les faibles taux de conversion obtenus par cette méthode nous ont conduit à envisager une voie radicalement opposée qui consiste à essayer de pyrolyser le diborane sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique ; cette dernière méthode nous ayant, dans certaines conditions, conduit à la formation d'hydrures supérieurs plus condensés que le diborane, nous avons étudié l'action de l'hydrogène sous pression sur ces hydrures supérieurs, ainsi que sur le diborane, ceci afin d'expliquer la stabilité de ce dernier à la chaleur, stabilité que nous avons remarquée lors de la réduction du trichlorure de bore (chapitre II).

Pyrolyse du diborane à basse pression.

L'appareil utilisé est représenté à la figure 51.

Le diborane est introduit dans le ballon 1, sous une pression mesurée à l'aide du manomètre 2 ; le serpentin 3 est chauffé à l'aide de l'étuve 4, le robinet à trois voies 6 permet d'établir la communication entre le ballon 1 et le piège 5 soit directement, soit en passant par le serpentin.

Les opérations s'effectuent dans l'ordre suivant:

Le diborane étant en 1 est piégé en 5, en passant par le serpentin chauffé 3 ; le robinet 6 est ensuite tourné de façon à mettre le serpentin hors du circuit et le diborane est ramené en 1 par condensation dans l'azote liquide ; l'opération est répétée une dizaine de fois, le piège récepteur étant refroidi avant que le piège émetteur de diborane ne se soit réchauffé.

Le diborane, alternativement piégé dans l'azote liquide en 1 et en 5, traverse la partie chaude sous une pression très réduite.

Le serpentin 3 peut être vide ou garni d'un remplissage inerte soigneusement dégazé à chaud (pierre ponce ou supports utilisés en chromatographie en phase vapeur, tels que Cromosorb W ou Célite C22):

dans ce cas, le contact thermique entre le diborane froid et la partie chaude de l'appareil est amélioré ; ceci introduit une perte de charge qui doit augmenter le temps de contact.

Les essais ont été effectués à des températures comprises entre 150 et 350°C ; nous n'avons obtenu dans le piège 5 que des traces de décaborane caractérisé par spectrophotométrie d'absorption infra-rouge. Le serpentín contenait des dépôts jaunes solubles dans le sulfure de carbone, constitués par des hydrures supérieurs et qui n'ont pas été analysés.

Le taux de conversion étant infime, nous n'avons pas poursuivi ces essais.

Pyrolyse du diborane sous pression.

Nous avons utilisé le même appareillage que lors de la réduction du chlorure de bore, à savoir l'autoclave "Prolabo", le dispositif de chauffage et les pièges de condensation (fig. 50).

Le diborane, préparé par une méthode permettant de l'obtenir exempt d'hydracide halogéné (51), est condensé, dans l'autoclave refroidi dans l'air liquide, en quantité telle que la pression, mesurée à 0°C, soit comprise entre 5 et 20 bars. L'autoclave est ensuite porté à la température désirée pendant un temps variant de 4 à 20 h, une de ses extrémités étant maintenue à la température ambiante. Après refroidissement, les produits gazeux sont condensés dans les pièges, à l'exception de l'hydrogène qui est éliminé par pompage. L'autoclave est alors ouvert ; les produits solides qu'il contient sont récupérés et purifiés par sublimation. Les gaz piégés sont recyclés.

Entre 100 et 150°C (intervalle dans lequel nous avons travaillé), il semble que la température de pyrolyse n'ait pas d'effet marqué ; si la durée de la pyrolyse conditionne le taux de transformation du diborane en décaborane par contre, l'obtention de décaborane est liée à la présence sur l'autoclave d'une partie froide et même à la position de cette partie froide. Ainsi, en chauffant dans un bain

d'huile l'autoclave, maintenu vertical, et en le refroidissant à sa partie supérieure, on obtient de mauvais rendements (inférieurs à 10 %), par suite de la formation d'hydrures supérieurs solides dont la couleur varie du jaune clair au brun chocolat. Ceci s'explique par le fait que le diborane réagit sur le décaborane dès 100°C (99) avec perte d'hydrogène pour donner des hydrures plus condensés que le décaborane ; cette réaction ainsi que la décomposition thermique du décaborane sont facilitées par la position verticale de l'autoclave. En effet, puisqu'on n'observe aucun dépôt de décaborane sur la partie froide de l'autoclave, on peut supposer que celui-ci se condense sur les parois latérales où il fond ; il s'écoule vers la partie chauffée.

Par contre, si l'autoclave est placé de telle sorte que, par gravité, les produits liquides (tétraborane, pentaborane-9 et décaborane fondu : $T_F = 99^{\circ}5$) s'écoulent vers la paroi froide, on récupère, après refroidissement de l'autoclave, une masse solide, jaunâtre, et qui contient 60 à 70 % de décaborane. Les gaz récupérés contiennent outre du diborane qui n'est pas décomposé, du tétraborane, du pentaborane-9 et de l'hydrogène.

En conclusion, l'obtention du décaborane, par pyrolyse du diborane, s'effectue dans de bonnes conditions si l'on opère entre 100 et 150°C, sous une pression de 5 à 30 bars, pendant une durée de 10 à 20 h ; ceci à la condition que l'autoclave où a lieu la pyrolyse comporte une paroi froide vers laquelle les produits liquides s'écoulent par gravité. Il est facile de recycler les hydrures de bore moins condensés que le décaborane.

Pyrolyse du diborane en présence d'hydrogène sous pression :

La pyrolyse du diborane en présence d'hydrogène sous pression a été effectuée avec le même appareillage que précédemment, entre 100 et 140°C, mais sous des pressions d'hydrogène de 20 à 100 bars environ, pendant des temps allant de 4 à 20 h ; les hydrures de bore solides obtenus sont blancs et presque totalement sublimables ,

preuve d'un excellent rendement (de l'ordre de 90 %); malheureusement, la conversion est très faible puisqu'à partir de quantités de diborane variant de 2 à 6 l, on obtient de 0,1 à 0,3 g de décaborane.

Cette stabilité du diborane en présence d'hydrogène sous pression explique que nous ayons pu obtenir du diborane par réduction du trichlorure de bore dans des conditions où le diborane devrait être pyrolysé.

Hydrogénation sous pression d'hydrures de bore solides plus condensés que le décaborane.

La stabilité thermique du diborane en présence d'hydrogène nous a incités à essayer d'hydrogéner sous pression les hydrures de bore solides plus condensés que le décaborane.

Des hydrures solides, obtenus lors de la pyrolyse du diborane sous pression, sont chauffés sous vide pendant une dizaine d'heures de façon à éliminer par sublimation tout le décaborane ; le résidu non sublimable, de couleur marron-clair, est placé dans un autoclave et chauffé une dizaine d'heures à 80°C sous une pression d'hydrogène de 200 bars ; les gaz récupérés contiennent du diborane, du tétraborane, et du pentaborane-9 ; de la fraction solide, soumise à une nouvelle sublimation, on extrait du décaborane.

Des essais d'hydrogénation identiques, effectués à 80 et 200°C, sur du bore (pureté 99,3 %) n'ont donné lieu à la formation d'aucun dérivé hydrogéné. Il semblerait qu'à partir d'un certain stade de déshydrogénation, il n'est pas possible de réhydrogéner l'hydrure ; l'hydrogénation dans les conditions décrites ne pouvant se faire que sur un composé contenant des liaisons B-H et n'ayant pas une structure proche de la structure icosaédrique stable.

REACTION DU DIBORANE AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

STOCK et ses collaborateurs ont montré que le diborane et l'acide chlorhydrique ne réagissent à la température ordinaire que très lentement (23) même en présence de chlorure d'aluminium (24) ; SCHLESINGER et BURG (26) constatent que la réaction



n'est complète avec un excès de diborane qu'après plusieurs mois et qu'il se forme également du trichlorure de bore et du pentaborane-9 ; cependant, le chauffage à 120-130°C d'un mélange diborane-acide chlorhydrique donne surtout du pentaborane-9.

Plus récemment, MYERS et PUTNAM (61) ont montré qu'un mélange équimoléculaire de diborane et d'acide chlorhydrique maintenu sous pression (15,5 bars) à 25°C donne d'abord lieu à la formation de monochlorodiborane, détectable 17 h après la préparation du mélange, et que, après 35 h, la réaction produit aussi du dichloroborane, du trichlorure de bore et de l'hydrogène, une partie du diborane n'ayant pas réagi, alors que tout l'acide chlorhydrique est entré en réaction.

Nous avons étudié cette réaction afin de voir s'il était possible de préparer le décaborane par pyrolyse d'un mélange diborane-acide chlorhydrique.

Pour les essais effectués sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, nous opérons dans un autoclave.

Pour les essais effectués à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, nous utilisons un appareillage en Pyrex (fig. 52), constitué par un ballon de deux litres à col long sur lequel est soudé un tube manométrique vertical ; le ballon est fermé par un robinet plat. Il est placé dans une étuve de telle sorte que la partie du col comportant le tube manométrique soit à l'extérieur de l'étuve et reste à la température ambiante.

Tous les essais ont été effectués à 100-110°C et ont duré de 10 mn à 16 h ; les produits obtenus ont été analysés par chromatographie et spectrophotométrie infra-rouge. Certaines réactions ont été faites dans une cellule chauffante montée directement sur le spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre dont nous disposions permettait d'enregistrer le spectre d'absorption entre $2,5\mu$ et 16μ ; dans ces conditions, il n'est pas possible de détecter des traces de pentaborane-9. Cette restriction étant faite, tous les essais effectués dans les conditions décrites plus haut ont donné des résultats qualitatifs identiques : quels que soient les rapports molaires de diborane et d'acide chlorhydrique engagés, nous avons obtenu, outre les produits de départ n'ayant pas totalement réagi : de l'hydrogène, du dichloroborane, du monochlorodiborane, du tétraborane, du décaborane, et des hydrures jaunes détectables lorsque la durée de la réaction dépassait 30 mn.

Nous avons suivi l'évolution de la réaction à 50 et 100°C dans la cellule chauffante utilisée cette fois sur un appareil permettant de travailler jusqu'à 25μ :

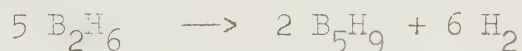
- à 50°C, pour un mélange de 3,3 % de diborane et de 96,7 % d'acide chlorhydrique, sous une pression totale de 106,5 mm, aucune réaction n'est perceptible au bout de 15 h ;

- à 100°C, pour un mélange de 52,5 % de diborane et de 47,5 % d'acide chlorhydrique, sous une pression totale de 740 mm de mercure, nous notons l'apparition simultanée de monochlorodiborane et dichloroborane après un chauffage d'environ 5 mn ; au bout de 15 mn, il apparaît du chlorure de bore et des traces de tétraborane et pentaborane-11.

Pour un temps de chauffage plus long, la concentration en monochlorodiborane reste sensiblement constante alors que les quantités de dichloroborane et chlorure de bore augmentent. Au bout de 22 h, tout l'acide chlorhydrique a réagi. Après 30 h, il reste 7,3 % du diborane initial et outre l'hydrogène, le mélange final contient 39 %

de trichlorure de bore, 35 % de dichloroborane et 26 % de diborane, et à l'état de traces : du tétraborane, du pentaborane-9, et du monochlorodiborane ; sur les parties froides de l'appareillage, on observe la présence d'hydrures de bore solides, qui présentent, en infrarouge, des bandes d'absorption correspondant à des liaisons B-Cl, ce qui laisserait supposer la formation de dérivés chlorés.

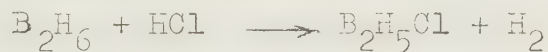
Les variations de la pression sont peu importantes : lors d'un des essais, elle n'augmentait que de 3,3 % en 10 h ; au cours d'un autre essai, pour lequel une partie de l'appareil était maintenue à -80°C , la pression diminuait de 15 % en 10 h par suite de la condensation des produits autres que le diborane, l'acide chlorhydrique et l'hydrogène. Or, la formation de pentaborane-9 :



devrait, dans ces conditions, provoquer une augmentation de pression.

Les résultats de ces essais, effectués à $100-110^{\circ}\text{C}$, sont donc en contradiction avec les résultats de SCHLESINGER et BURG qui obtenaient, à $120-130^{\circ}\text{C}$, principalement du pentaborane-9.

SCHLESINGER et BURG, d'une part, MYERS et PUTNAM d'autre part, s'accordent pour admettre la réaction :



Les deux derniers auteurs montrent en outre que, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, la réaction :



est immédiate, alors que si l'acide chlorhydrique est ajouté progressivement au monochlorodiborane, ils notent la formation intermédiaire de dichloroborane.

Nous avons pu observer par ailleurs que, sous pression réduite, un mélange de diborane et acide chlorhydrique pouvait être conservé au moins 1 mois à la température ambiante sans réaction apparente.

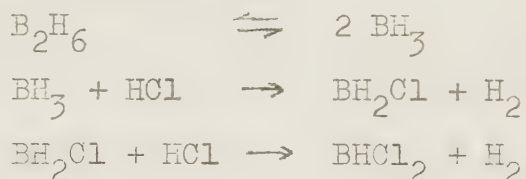
Les conditions qui sont favorables à la réaction entre le diborane et l'acide chlorhydrique paraissent être celles qui entraînent la décomposition du diborane en hydrures supérieurs tels que le tétraborane, et le pentaborane-9 ; nous avons étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur ces deux corps à la température ambiante. Nous n'avons observé aucune réaction sur le tétraborane après 15 h, ni sur un mélange tétraborane-pentaborane-9 après 40 h de contact avec l'acide chlorhydrique. STOCK (4) observait que la réaction de l'acide chlorhydrique sur le tétraborane consommait 55 % du tétraborane en 8 jours en donnant du trichlorure de bore, des dérivés chlorés non volatils et d'autres hydrures de bore dont le diborane.

Il semble qu'à 100°C, le mélange de diborane et d'acide chlorhydrique évolue suivant deux mécanismes simultanés, l'un consistant en une chloration du diborane, l'autre en une déshydrogénation, ce dernier mécanisme faisant intervenir des réactions d'équilibre.

Il semble que l'on puisse admettre que la réaction :



soit concurrencée, dès 100°C, par :



soit globalement :



l'excès d'acide chlorhydrique favorisant ce schéma aux dépens des réactions de pyrolyse généralement admises.

On peut avoir ensuite :



Nous n'avons pas étudié la réaction de l'acide chlorhydrique sur le tétraborane à 100°C car à cette température, le tétraborane se décompose rapidement en différents hydrures dont le diborane

et il n'est pas possible de savoir quel est l'hydrure qui réagit. Il se peut néanmoins que la réaction :



ait lieu aussi à 100°C, ce qui expliquerait que la pyrolyse du diborane en présence d'acide chlorhydrique donne peu de tétraborane.

Il est donc nécessaire de séparer l'acide chlorhydrique du diborane avant d'effectuer la pyrolyse de ce dernier ; les deux corps donnant lieu à la formation d'un azéotrope, la séparation totale par distillation est impossible. Nous dissolvons sélectivement l'acide chlorhydrique par agitation, à température ambiante, du mélange acide chlorhydrique-diborane, en présence de tricrésylphosphate ; par décantation, on sépare la phase liquide qui contient tout l'acide chlorhydrique et des traces de diborane, de la phase gazeuse constituée par le diborane pur. En chauffant la phase liquide à 80-90°C, sous pression réduite, on récupère l'acide chlorhydrique et le tricrésylphosphate peut être utilisé pour une nouvelle opération.

Il est vraisemblable que cette forte solubilité de l'acide chlorhydrique dans le tricrésylphosphate est due à la formation d'un complexe d'addition dans lequel le tricrésylphosphate jouerait le rôle de donneur d'électrons et l'acide chlorhydrique celui d'accepteur.

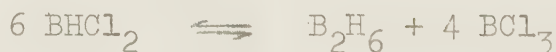
L'huile de silicones Si 703 donne lieu à un phénomène analogue, mais elle est beaucoup moins sélective que le tricrésylphosphate.

D'après les travaux de MYERS et PUTNAM et les résultats que nous avons obtenus, il apparaît que les différents stades de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le diborane ne sont pas réversibles, ce qui explique la prépondérance de la chloration sur la pyrolyse.

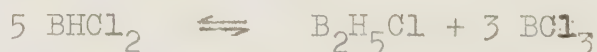
REACTION DU DIBORANE AVEC LE TRICHLORURE DE BORE

SCHLESINGER et BURG obtiennent du monochlorodiborane en faisant réagir du diborane sur un excès de chlorure de bore dont une partie est à l'état liquide. Pour BROWN et TIERNEY (100), la réaction n'a lieu qu'en présence d'éthers qui stabilisent les chloroboranes par formation des composés d'addition du type $\text{BHCl}_2 - \text{OR}_2$ et $\text{BH}_2\text{Cl} - \text{OR}_2$ où OR_2 représente l'éther, alors que KERRIGAN (101) montre qu'elle donne lieu à la formation des deux chloroboranes BHCl_2 et $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Remarquons que NADEAU et OAKS (58) qui donnent une méthode de dosage par spectrophotométrie infrarouge des mélanges trichlorure de bore-dichloroborane-diborane, notent l'absence du monochlorodiborane dans les mélanges trichlorure de bore-dichloroborane et trichlorure de bore-dichloroborane-diborane. RIETTI et LOMBARDO (52) n'obtiennent aucune réaction en 18 h à 0°C mais à la température ambiante, la réaction donne lieu à la formation des deux chloroboranes.

Notons deux autres résultats contradictoires concernant la décomposition du dichloroborane : LYNDIS et BASS considèrent que sa décomposition suivant : (59)



parvient à l'équilibre en trente minutes à 25°C et conduit à la dissociation de 50 % du dichloroborane initial sans qu'aucun produit autre que le diborane et le chlorure de bore soit observé. MYERS et PUTNAM (61) au contraire, montrent que le passage du dichloroborane au diborane et au trichlorure de bore a pour premier stade :



Nous avons étudié la réaction du chlorure de bore sur le diborane en effectuant les mélanges réactionnels dans une cellule chauffante disposée sur le spectrophotomètre, en faisant varier dans

de larges proportions les quantités relatives de diborane et de trichlorure de bore ainsi que les pressions totales.

De façon très générale, à la température ambiante, dès le mélange des deux gaz, nous notons l'apparition d'abord de dichloroborane, puis de monochlorodiborane, même lorsque le diborane est en excès. Cependant, nous avons obtenu des mélanges métastables de diborane et trichlorure de bore qui, après 30 mn de contact à 30-35°C, ne donnaient aucune réaction ; l'un d'eux, sous la pression atmosphérique, contenait un rapport molaire $\text{BCl}_3/\text{B}_2\text{H}_6$ égal à 2. La métastabilité cesse immédiatement si le mélange est mis en présence d'un liquide pouvant dissoudre l'un des corps, par exemple une huile Kel F, qui est un bon solvant du trichlorure de bore.

Stabilité des chloroboranes.

En accord avec les auteurs déjà cités (61,62,86,87,59), nous avons constaté que le dichloroborane pur se décomposait partiellement en quelques minutes, à la température ordinaire. La stabilité du monochlorodiborane, qui n'était pas reconnue par STOCK et SCHLESINGER, a été mise en évidence par MYERS et PUTNAM ainsi que par RIETTI et LOMBARDO ; nos résultats sont en accord avec ceux de ces derniers auteurs.

Les mélanges dichloroborane-trichlorure de bore sont très stables lorsqu'ils contiennent un excès de trichlorure de bore (rapport molaire $\text{BHCl}_2/\text{BCl}_3$ supérieur à 4) : chauffés à 150°C, ou soumis à un rayonnement U.V., en présence ou non d'hydrogène, ils ne donnent pas lieu à la formation de monochlorodiborane ou de diborane.

Si nous pyrolysons à 100° dans une cellule chauffante un mélange : diborane-monochlorodiborane-dichloroborane-trichlorure de bore, supposé en équilibre, nous notons l'apparition de tétraborane et pentaborane-9, cependant que le monochlorodiborane et le diborane disparaissent presque totalement ; la quantité de dichloroborane présente dans le mélange s'accroît notablement et il se dépose des

hydrures solides sur les fenêtres de la cellule, qui sont moins chaudes que les autres parois. Au refroidissement, il apparaît à nouveau du monochlorodiborane et du diborane, cependant que la quantité de dichloroborane présent diminue. Il semble donc que, indépendamment de la pyrolyse du diborane, l'équilibre entre trichlorure de bore, dichloroborane, monochlorodiborane et diborane soit déplacé dans le sens de la formation des produits les plus chlorés quand la température augmente.

Conclusions

Il semble bien que la métastabilité des réactions d'équilibre faisant intervenir les deux chloroboranes, le diborane et le chlorure de bore, soit la cause des résultats différents donnés dans la littérature.

La stabilité du dichloroborane à chaud en présence d'un excès de chlorure de bore et le fait qu'un tel mélange donne lieu à la formation de diborane au refroidissement, peut expliquer que nous ayons obtenu du diborane par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène en présence d'un métal.

REACTION DU DIBORANE AVEC LE TRIBROMURE DE BORE

La réaction du diborane sur le tribromure de bore a été mise en évidence par RIETTI et LOMBARDO (62), qui publient les spectres des composés BHBr_2 et $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, sans préciser les conditions de la réaction.

Nous avons effectué des mélanges de tribromure de bore et de diborane dans une cellule d'analyse par infrarouge ; contrairement au cas de la réaction avec le trichlorure de bore, nous n'avons pas observé de métastabilité du mélange ; la réaction s'amorce dès que

les réactifs sont en présence, mais l'équilibre n'est atteint qu'après 1 heure. Le spectre infrarouge du mélange réactionnel (fig. 42) montre qu'il y a eu formation de dibromoborane (absorption à 770 cm^{-1}) et de monobromodiborane $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ (absorption à 1730 , 685 , 670 , 515 et 500 cm^{-1}).

Ce dernier doublet n'est pas signalé dans la littérature.

Bien que nous n'ayons pas dosé les corps en présence, il semble, d'après l'intensité des bandes d'absorption infra-rouge, que les deux bromoboranes se trouvent en quantités équivalentes dans le mélange réactionnel.

REACTION DU DIBORANE AVEC LE TRIFLUORURE DE BORE

Le difluoroborane BF_2 qui a récemment fait l'objet d'un certain nombre d'études (102 à 107) a été préparé par action du trifluorure de bore sur le diborane.

Nous avons voulu comparer l'action du trifluorure à celle des autres halogénures ; pour cela, nous avons effectué des mélanges de trifluorure de bore et de diborane dans une cellule d'analyse par infra-rouge, en faisant varier la pression entre 100 Torr et 50 bars et la température entre 20 et 110°C .

En comparant les spectres obtenus avec ceux donnés dans la littérature, on constate qu'il s'est formé du difluoroborane, mais en quantités très faibles, et aucun pic non déterminé ne laisse supposer la formation de monofluorodiborane.

Conclusions

Lorsqu'on fait réagir un trihalogénure de bore sur du diborane, la réaction se fait plus facilement lorsqu'on passe du fluor à un halogène plus lourd, ce qui, en même temps, favorise la formation

du dérivé B_2H_5X qui ne s'observe pas lorsque l'halogène est le fluor et ne figure qu'en faible proportion lorsque l'halogène est le chlore.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à résoudre un certain nombre de problèmes technologiques et analytiques, posés par les propriétés des corps analysés ; les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Etude et mise au point de l'analyse, par chromatographie en phase gazeuse, de mélanges pouvant contenir du diborane, du tétraborane, du pentaborane-9, du monochlorodiborane, du dichloroborane, du chlorure de bore, de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène ou de l'azote ;

- Construction de cellules permettant l'analyse des gaz par spectrophotométrie d'absorption infra-rouge sous des conditions variées de pression et de température, et particulièrement d'un appareillage permettant de travailler sous des pressions supérieures à 100 bars ;

- Mise au point du dosage, par spectrophotométrie infra-rouge, de mélanges contenant du diborane, des chloroboranes et du chlorure de bore ;

- Mise en évidence de deux nouvelles bandes d'absorption, dans le spectre infra-rouge du monochlorodiborane et du monobromodiborane.

Grâce aux résultats précédents, nous avons pu montrer que :

- La réduction de l'ester triméthylborique par l'hydrogène en présence de catalyseurs ou de métaux très électropositifs, conduit

à la formation d'hydrocarbures, à l'exclusion d'hydrures de bore ;

- La réduction du trichlorure de bore ou du tribromure de bore par l'hydrogène sous pression, en présence de métaux très électro-positifs, permet d'obtenir du diborane, des hydrures de bore supérieurs et des dérivés halogénés de formules : BHX_2 et B_2H_5X ;

- Dans nos conditions opératoires, la réaction ne se produit pas avec le trifluorure de bore ;

- La première étape de la réduction du trichlorure de bore est la formation du dichloroborane et non celle du monochlorodiborane ; en présence d'hydrogène sous pression, la réaction a lieu dès la température ambiante ;

- Effectuée sous pression, la pyrolyse du diborane permet d'obtenir du décaborane avec un bon rendement, sous réserve d'une géométrie particulière de l'appareillage ; en présence d'hydrogène, le rendement est plus élevé, mais le taux de conversion devient très faible ;

- Il est possible d'hydrogéner sous pression, vers $100^\circ C$, des boranes solides contenant plus de dix atomes de bore, en hydrures plus légers, allant du diborane au décaborane inclus ;

- L'action de l'acide chlorhydrique sur le diborane, qui n'est pas perceptible à froid, conduit, au-dessus de $100^\circ C$, concurremment à la formation de boranes supérieurs, et à celle de monochlorodiborane, dichloroborane et chlorure de bore ;

- Il est possible de séparer, de façon quantitative, le diborane de l'acide chlorhydrique en dissolvant sélectivement celui-ci dans le phosphate de tricrésyle ; les huiles de silicones Si 702 et Si 703 donnent de moins bons résultats ;

- Le trifluorure de bore réagit difficilement sur le diborane en donnant de faibles quantités de difluoroborane ;

- Le trichlorure de bore réagit sur le diborane dès la température ambiante, pour donner du monochlorodiborane et surtout du dichloroborane. Cependant, le trichlorure de bore et le diborane peuvent rester en contact sans donner lieu à réaction, formant ainsi un mélange métastable ; la réaction peut alors être initiée par le contact du mélange avec des huiles chlorées (Aroclor ou Kel F) qui sont de bons solvants du trichlorure de bore ;

- Le tribromure de bore réagit sur le diborane dès la température ordinaire, avec formation, en quantités équivalentes, de dibromoborane et monobromodiborane.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. JONES, R.L. TAYLOR, Chem.News, 1878, 28, 262
- (2) F. JONES, R.L. TAYLOR, J.Chem.Soc., 1881, 39, 213
- (3) A. STOCK, C. MASSENEZ, Ber., 1912, 45, 3529
- (4) A. STOCK, "Hydrides of Boron and Silicon", Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1932 (Réédition 1957)
- (5) F.J. NORTON, J.Am.Chem.Soc., 1950, 72, 1849
- (6) I. SHAPIRO, B. KEILIN, J.Am.Chem.Soc., 1954, 76, 3864
- (7) SCHLESINGER, J.Am.Chem.Soc., 1933, 55, 4009
- (8) R. SCHAEFFER, Boston Meeting of Am.Chem.Soc., (Avril 1959)
- (9) Robert W. SCHAEFFER, K.H. LUDLUM, S.E. WIBBERLEY, J.Am.Chem.Soc., 1959, 81, 3157
- (10) R. GRIMES, F.E. WANG, R. LEWIN, W.N. LIPSCOMB, Proc.Natl.Acad. Sci. U.S., 1961, 47, 996
- (11) A.B. BURG, R. KRATZER, Inorg.Chem., 1962, 1, 725
- (12) A.R. PITOCHELLI, F. HAWTHORNE, J.Am.Chem.Soc., 1962, 84, 3218
- (13) P.G. SIMPSON, W.N. LIPSCOMB, Proc.Natl.Acad.Sci.U.S., 1962, 48, 1490
- (14) L.H. HALL, W.S. KOSKI, J.Am.Chem.Soc., 1962, 84, 4205
- (15) P.G. SIMPSON, K. FOLTING, W.N. LIPSCOMB, J.Am.Chem.Soc., 1963, 85, 1879
- (16) L.B. FRIEDMAN, R.D. DOBRETT, W.N. LIPSCOMB, J.Am.Chem.Soc., 1963, 85, 3505
- (17) N.E. MILLER, E.L. MUETTERTIES, J.Am.Chem.Soc., 1963, 85, 3506
- (18) S.G. GIBBINS, I. SHAPIRO, J.Am.Chem.Soc., 1960, 82, 2968
- (19) E. WIBERG, Ber., 1936, 69B, 2816
- (20) W. DILTHEY, Z. angew.Chem., 1921, 34, 596
- (21) A.F. CORE, J. Soc.Chem.Ind., 1927, 46, 642
- (22) A. STOCK, K. FRIEDERICI, Ber., 1913, 46, 1959
- (23) A. STOCK, K. FRIEDERICI, O. PRIESS, Ber., 1913, 46, 3353

- (24) A. STOCK, E. KUSS, Ber., 1923, 56 , 789
- (25) A. STOCK, W. SIECKE, Ber., 1924, 57, 562
- (26) H.I. SCHLESINGER, A.B. BURG, J.Am.Chem.Soc., 1931, 53, 4321
- (27) U.S.P. 2.494.267
- (28) C.S. HERRICK, N. KIRK, T.L. ETHERINGTON, A.E. SCHUBERT, Ind.Eng. Chem., 1960, 52, 105
- (29) F.J. NORTON, J.Am.Chem.Soc., 1949, 71, 3488
- (30) D.T. HURD, J.Am.Chem.Soc., 1949, 71 , 20
- (31) D.T. HURD, U.S.P. 2 469 879
- (32) D.T. HURD, U.S.P. 2 596 690
- (33) R. KÖSTER, K. ZIEGLER, Angew.Chem., 1957, 69, 94
- (34) K. ZIEGLER, Angew.Chem., 1952, 64, 323
- (35) Ger. 1 054 079
- (36) Ger. 1 054 080
- (37) Ger. 1 054 081
- (38) Ger. 1 076 103
- (39) Brit. 832 049
- (40) Brit. 832 133
- (41) Brit. 832 134
- (42) COLE, HILL, Arch.Ind.Hyg.Occup.Med., 1951, 4 , 257
- (43) H.J. LOWE, G. FREEMAN, A.M.A. Arch.Indust.Health, 1957, 16, 523
- (44) A.B. LITTLEWOOD, Anal.Chem., 1955, 27, 1667
- (45) A.B. LITTLEWOOD, Analyst, 1956, 81, 56
- (46) J.J. KAUFFMAN, J.E. TODD, W.S. KOSKI, Anal.Chem., 1957, 29, 1032
- (47) K. BORER, A.B. LITTLEWOOD, C.S.G. PHILLIPS, J.Inorg.Nucl.Chem., 1960, 15, 316
- (48) H.W. MYERS, R.F. PUTNAM, Anal.Chem., 1962, 34 , 486
- (49) R.F. PUTNAM, H.W. MYERS, Ibid., 1962, 34, 664
- (50) Yasuhiko ABE, Bunseki Kagakia Japan Analyst. 1960, 9, 795
- (51) J. CUEILLERON, H. MONGEOT, Bull.Soc.Chim. 1966, 1 , 76
- (52) A.B. LITTLEWOOD, P.S.G. PHILLIP, D.T. PRICE, J.Chem.Soc., 1955, 1480
- (53) DEGEORGES, J. NORMAND, J.M. VERGNAUD, Bull.Soc.Chim., 1963, 2295

- (54) C.D. BASS, L. LYNDS, T. WOLFRAM, R.E. DE WAMES, *Inorg.Chem.*,
1964, 3 , 1063
- (55) T. ONAK, H. LANDESMAN, I. SHAPIRO, *J.Phys.Chem.*, 1958, 62 ,1605
- (56) L. LYNDS, D.R. STERN, *J.Am.Chem.Soc.*,1959, 81, 5006
- (57) L. LYNDS, C.D. BASS, *Inorg.Chem.*, 1964, 3 , 1147
- (58) H.G. NADEAU, D.M. OAKS, *Anal.Chem.*, 1960, 32 , 1480
- (59) L. LYNDS, C.D. BASS, *J.Chem.Phys.*, 1964, 40 , 1590
- (60) C.D. BASS, L. LYNDS, T. WOLFRAM, R.E. DE WAMES, *J.Chem.Phys.*,
1964, 40, 3611
- (61) H.W. MYERS, R.F. PUTNAM, *Inorg.Chem.*, 1963, 2 , 655
- (62) S.B. RIETTI, J. LOMBARDO, *J. Inorg.Nucl.Chem.*,1965, 27, 247
- (63) W.C. PRICE, *J.Chem.Phys.*, 1948, 16 , 894
- (64) F. STITT, *J.Chem.Phys.*, 1941, 9 , 780
- (65) R.C. LORD, E. NIELSEN, *J.Chem.Phys.*,1951, 19, 1
- (66) H.J. HROSTOWSKI, G.C. PIMENTEL, *J.Am.Chem. Soc.* , 1954,76, 998
- (67) L.V. MAC CARTY, G.C. SMITH, R.S. MAC DONALD, *Anal.Chem.*, 1954,
26, 1027
- (68) BROWN, SCHLESINGER, *J.Am.Chem.Soc.*,1958, 75, 213
- (69) WOBSTER, DENNIS, *J.Am.Chem.Soc.*,1933, 55, 3233
- (70) BROWN, SCHLESINGER, *J.Am.Chem.Soc.*, 1953, 75, 187
- (71) BROWN, SCHLESINGER, *J.Am.Chem.Soc.*, 1953, 75, 192
- (72) *Org.Synth.*, 29, 24
- (73) P.H.EMMETT, *Catalysis*, Tome I, p. 344
- (74) B.P. 949 310
- (75) T.A. FORD, G.H. KALB, A.L. MAC CLELLAND, E.L. MUETTERTIES, *Inorg.*
Chem., 1964, 3 , 1032
- (76) V.I. MIKHEEVA, T.N. DYMOVA, *Zhur.Neorg.Khim.*, 1957, 2 , 2530
- (77) *Brit.* 623 760
- (78) *Brit.* 623 761
- (79) *Fr.* 966 092
- (80) *U.S.* 2 744 810
- (81) *U.S.* 2 875 028

- (82) Brit. 864 253
- (83) Brit. 866 522
- (84) Ger. 1 094 248
- (85) F.P. n° 1 245 583
- (86) O. BRIEUX DE MANDIROLA, J.F. WESTERKAMP, Spectrochim.Acta, 1965,
20 , 1633
- (87) T.WORTIK, 133 rd National Meeting, Am.Chem.Soc.San Francisco,1958
- (88) G. URRY, T. WORTIK, R. MOORE, H.I. SCHLESINGER, J.Am.Chem.Soc.
1954, 76 , 5293
- (89) P. PASCAL, Chimie Minérale, Tome VI, p.540, Masson Editeur Paris,
1961
- (90) A. STOCK, E. KUSS, Ber., 1923, 56 , 798
- (91) A. STOCK, W. SIECKE, Ber., 1924, 57 , 564
- (92) A. STOCK, E. POHLAND, Ber., 1926, 59, 2210 et 2212
- (93) A. STOCK, K. FRIEDERICI, O. PRIESS, Ber., 1913, 46 , 3354
- (94) A. STOCK, E. KUSS, Ber., 1923, 56 , 805
- (95) J.K. BRAGG, L.V. MAC CARTHY, F.J. NORTON, J.Am.Chem.Soc., 1951,
73 , 2134
- (96) R.P. CLARKE, R.N. PEASE, J.Am.Chem.Soc., 1951, 73 , 2132
- (97) J.C. OWEN, J.Appl.Chem., 1960, 10, 483
- (98) T.P.FEHLNER, W.S. KOSKI, J.Am.Chem.Soc., 1964, 86, 2733
- (99) I. SHAPIRO, R.E. WILLIAMS, J.Am.Chem.Soc.,1959, 81, 4787
- (100) H.C. BROWN, H.A. TIERNEY, J.Inorg.Nucl.Chem.,1959, 9 , 51
- (101) J.V. KERRIGAN, Inorg.Chem., 1964, 3 , 908
- (102) T.D. COYLE, J.J. RIETTER, T.C. FARRAR, Proc.Chem.Soc.Jan.1964,25
- (103) L. LYND, J.Chem.Phys.1965, 42, 1124
- (104) M. PEREC, L.N. BECKA, J.Chem.Phys., 1965, 43, 721
- (105) R.F. PORTER, S.K. WASON, J.Phys.Chem., 1965, 69, 2208
- (106) L. LYND, C.D. BASS, Bull.Am.Phys.Soc., 1964, 9 , 661
- (107) L. LYND, C.D. BASS, J.Chem.Phys.,1965, 43 , 4357
- (108) O. BRIEUX DE MANDIROLA, J.F. WESTERKAMP, Spectrochim.Acta, 1965,
21, 1101
- (109) S.K. WASON, R.F. PORTER, J.Phys.Chem.,1965, 69 , 2461

- (110) L. LYNDS, C.D. BASS, J.Phys.Chem., 1964, 41 , 3165
- (111) J.H. MURIB, D. HORVITZ, C.A. BONECUTTER, Ind.Eng.Chem., 1965,
4 , 273
- (112) A.N. WEBB, J.T. NEU, K.S. PITZER, J.Chem.Phys., 1949, 17 , 1007
- (113) LE SECH, M.P. GARRIGUES, Chim.anal., 1961, 43 , 174
- (114) L.M. SVERDLOV, I.N. ZAITSEVA, Izvestia Akad.Nauk.S.S.S.R. 1954,
18, 672
- (115) W.E. KELLER, H.L. JOHNSTON, J.Chem.Phys., 1952, 20 , 1749
- (116) P.R. PONDY, H.C. BEACHELL, J.Chem.Phys., 1958, 25, 238
- (117) W.E. ANDERSON, E.F. BARKER, J.Chem.Phys. 1950, 18, 698
- (118) D.A. BROWN, H.C. LONGUET-HIGGINS, J.Inorg.Nucl.Chem., 1955, 1, 352
- (119) W.J. LEHMANN, J.F. DITTLER, L. SHAPIRO, J.Chem.Phys., 1958,
29, 1248
- (120) J.R. MORREY, A.B. JOHNSON, YUAN-CHIN FU, G.R. HILL, Advances
in Chem.Series, n°32, Am.Chem.Soc., Washington 1961
-

T A B L E A U X

E T

F I G U R E S

TABLEAU I

Colonne de 6 m phosphate de tricrésyle à 25 % sur Célite 60/80 mesh - Tc = 0°C

ml/mm	H_2		B_2H_6						HCl						R_2
	d_m	ω	d_R	ω	r	h	α_1	R_1	d_R	ω	r	h	α_2	ω'	
50	20	1,5	25	6,2	260	23	1,25	1,3	267	67	255	23,5	10,7	36,4	11,35
100	12	1,2	14,5	4,3	180	33	1,21	0,91	158	54,5	135	44,5	10,9	24	10,14
200	7,5	0,8	9	2,9	155	39	1,2	0,81	104,5	36,6	130	46	11,6	17,4	9,41

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
84

000110

[illegible]

[illegible]

Influence de la température

	Tc	H ₂					B ₂ H ₆					HCl				
		d _m	ω	d _R	ω	α ₁	r	h	R ₁	d _R	ω	α ₂	r	h	ω'	R ₂
2 m Huile St 703 50 % Cw 60/80	-10 0 50	17,7 9,9 9,2	1,8 1,4 1,2	15 12,9 11,5	3,1 2,8 2,7	1,4 1,302 1,25	375 340 290	5,35 5,88 6,9	1,755 1,42 1,18	32,5 26,4 13,3	5,8 5,2 5	2,16 2,04 1,155	500 412 115	4,0 4,85 17,5	4,6 4,6 3,1	4,55 3,65 0,62
6 m phosphate de tricerésyle 25 % Céliste 60/80	0 43 50	20 17,6 17,2	1,5 1,3 1	25 21,2 20,6	6,2 3,1 2,8	1,25 1,2 1,2	260 750 865	2,3 8 6,9	1,3 1,59 1,79	267 63 54,5	67 15,2 13,5	10,7 3 2,65	255 275 260	23,5 21,8 23	36,4 5,4 4	11,35 9,85 9,97
6 m Aroclor 33 % Cw 60/80	-10 0 50	37 37 33	1,5 3,1 4	43 42 35,5	5,1 4,2 3,2	1,16 1,13 1,07	1135 1600 1970	5,3 3,75 3,05	1,5 1,37 0,69	58 52,5 39,5	8,9 6,9 5,2	1,35 1,25 1,1	680 925 925	8,80 6,5 6,5	7,6 5 4	2,36 2,28 1,11
	Tc	BCl ₃														
		d _R		r	h											
	-10 0 50	533 398 105,5	77 43 15	770 370 790	7,8 4,4 7,6											

T A B L E A U I V

d_R	$\log_{10} d_R$	$\text{Log}_e d_R$
9,2	0,964	2,22
9,9	0,996	2,295
10,7	1,029	2,37
11,5	1,061	2,44
12,9	1,111	2,56
13,3	1,124	2,59
15	1,176	2,70
17,2	1,2355	2,84
17,7	1,248	2,875
20	1,301	3,0
20,5	1,312	3,02
21,2	1,326	3,05
25	1,398	3,22
26,4	1,422	3,28
32,5	1,512	3,48
33	1,5185	3,5
35,5	1,55	3,57
37	1,568	3,61
39,5	1,597	3,68
42	1,623	3,74
43	1,633	3,76
52,5	1,72	3,96
54,5	1,736	4,0
58	1,763	4,06
63	1,799	4,15
105,5	2,023	4,66
267	2,4265	5,58
398	2,6	5,98
533	2,727	6,28

T A B L E A U
V

Colonnes d'huile Si 703 à 25 % sur Chromosorb W 60/80 mesh à 0°C $D_s = 50 \text{ ml/mm}$

Longueur	H_2		B_2H_6						HCl						
	d_m	ω	d_R	ω	α_1	r	h	R_1	d_R	ω	α_2	r	h	ω'	R_2
2 m	11,9	1,9	13	2	1,09	675	2,96	0,565	18,2	4,2	1,4	300	6,67	3,6	1,86
4 m	24,5	2,5	28,6	3,1	1,17	1360	2,94	1,46	42,7	6,7	1,49	550	6,15	6	3,1
6 m	39,1	4	46,8	4,1	1,195	2090	2,87	1,9	78,2	5,5	1,675	1080	5,55	7,3	5,27
8 m	61,5	5,2	74,2	5,9	1,205	2530	3,16	2,29	116,2	11,6	1,57	1610	4,97	9,8	5,35
Colonnes d'huile Si 703 à 50 % sur Chromosorb W 60/80 mesh à 0°C $D_s = 50 \text{ ml/min}$															
2 m	9,9	1,4	12,9	2,8	1,302	340	5,88	1,42	26,4	5,2	2,04	412	4,35	4,5	3,65
6 m	33,4	3,9	51,2	7,8	1,53	690	8,7	3,04	107	15	2,09	817	7,35	11,6	5,75

T A B L E A U VI

Colonnes d'Aroclor 1242 à 33 % sur Chromosorb W 60/80 Lesh Ds = 50 ml/min Tc = 0°C

Longueur	H ₂		B ₂ H ₆						HCl						
	d _m	ω	d _R	ω	α ₁	r	n	R ₁	d _R	ω	α ₂	r	n	ω	R ₂
2 m	9,7	1,5	11,7	2,3	1,21	415	4,82	1,05	15	4,1	1,28	215	9,3	2,8	1,294
3 m	17	1,5	19	3,2	1,12	560	5,35	0,85	23,6	5,3	1,24	315	5,5	3	1,48
4 m	24,5	2,5	28	4,1	1,14	745	5,35	1,06	35,7	7,1	1,27	405	9,9	4	1,9
6 m	37	3,1	42	4,2	1,13	1600	3,75	1,37	52,5	6,9	1,25	925	6,5	5	2,28
8 m	60,5	5,1	70	6,2	1,16	2040	3,90	1,68	89	9,5	1,27	1410	5,65	7	2,88
	B ₂ H ₅ Cl		BCL ₃												
	d _R	ω	h	d _R	ω	h	r	h							
2 m	55	20,4	116	17,7	127,5	35,5	205	9,75							
3 m	74	21	200	15	162	47	190	15,8							
4 m					307,5	46	710	5,65							
6 m	177,5	23,5	910	6,6	398	43	1370	4,4							
8 m					560	57,5	1520	5,25							

T A B L E A U VII

Influence de la nature et du taux de la phase stationnaire

Colonnes de 2 m

$T_c = - 10^{\circ}C$

Colonne	Débit ml/mn	H_2		B_2H_6					
		d_R	ω	d_R	ω	α_1	r	h	R_1
Phosphate de tricrésyle 25 %	50	11,7	2,8	12	3	1,025	256	7,8	0,103
Phosphate de tricrésyle 50 %	50	20	2,5	20,2	5	1,01	260	7,7	0,053
Kel F 25 %	50	12,7	1,9	13	2	1,025	675	2,97	0,154
	25	24	4,5	24,5	4,7	1,02	435	4,6	0,109
Kel F 50 %	50	11,7	1,8	13,2	2,1	1,125	630	3,18	0,77
	25	21,7	4	24,5	4,9	1,13	400	5,0	0,63
Aroclor 1242 33 %	50	11	1,8	13,2	3,8	1,18	187	10,7	0,715
Aroclor 1242 50 %	50	11	1,1	12,7	4	1,153	162	12,35	0,667
Si 703 50 %	50	10,7	1,8	15	3,1	1,4	375	5,35	1,755

HCl							BCl ₃			
d _R	ω	α ₂	r	h	ω'	R ₂	d _R	ω	r	h
30,5	11	2,5	123	16,25	9,8	2,9				
90	44,5	4,46	65,5	30,5	37,4	3,3				
13,7	2	1,055	750	2,67	2	0,35	94,5	17,3	477,5	4,20
25,5	6	1,05	290	6,9	5,4	0,2	178	33	465	4,3
13,7	2,5	1,04	480	4,17	2,5	0,22	172,5	30	527,5	3,80
27	5,2	1,1	430	4,65	4,8	0,55	314	65	372,5	5,375
17,7	6,1	1,36	134	14,9	3,4	1,3	222,5	93,5	90,5	2,21
17,7	6,5	1,395	119	16,8	6	1	106,5	59,5	192	10,40
32,5	5,8	2,16	500	4,0	4,6	4,55				

T A B L E A U VIII

Influence de la nature et du taux de la phase stationnaire

Colonnes de 6 m $D_s = 50 \text{ ml/mn}$ $T_c = 0^\circ\text{C}$

Colonne	H_2		B_2H_6						HCl					
	d_R	ω	d_R	ω	α_1	r	h	R_1	d_R	ω	α_2	r	h	ω'
Kel F 25 %	32	2,9	33,2	4,6	1,04	835	7,2	0,32	36	7,1	1,08	410	14,6	4,2
Kel F 50 %	29,6	3,5	32,3	6,5	1,09	395	15,2	0,54	38,7	7,6	1,2	415	14,45	4,6
Si 703 50 %	33,4	3,9	51,2	7,8	1,53	690	8,7	3,04	107	15	2,09	817	7,35	11,6
Aroclor 1242 33 %	37	3,1	42	4,2	1,13	1600	3,75	1,37	52,5	6,9	1,25	925	6,5	5
Huile de vaseline 50 %	19,8	1,9	27,5	6,1	1,39	325	18,5	1,93	28,8	6,3	1,05	335	17,9	4,6

Colonne	Débit ml/mn	H_2		HCl								B_2H_6		
		d_R	ω	d_R	ω	α_1	r	h	ω'	R_1	ω''	d_R	ω	α_2
Huile de Vaseline 25 %	25	44	5,1	52	7	1,18	880	6,8	5,2	1,55	8,8	57,6	7,2	1,11
	50	24,1	2,9	29,3	4,3	1,215	745	8,05	2,4	1,96	6,2	33,6	3,2	1,145

R ₂	B ₂ H ₅ Cl				BHCl ₂				BCl ₃			
	d _R	ω	r	h	d _R	ω	r	h	d _R	ω	r	h
0,636									184	38,3	370	16,2
1,15	106,1	13,5	990	6,06	188	95	62,5	96	321	32,5	1560	3,85
5,75												
2,28	177,5	23,5	910	6,6	322				398	43	1370	4,4
0,24									530	93	570	10,5

r	h	R ₂	BCl ₃			
			d _R	ω	r	h
1025	5,85	0,7	428	36	2260	2,65
1760	3,4	0,915	346	27	2630	2,28

T A B L E A U IX

Distances de rétention rapportées au diborane et à l'acide chlorhydrique

Ds = 50 ml/mn

Tc = 0°C

Colonne	H ₂	B ₂ H ₆	HCl	B ₂ H ₅ Cl	BHCl ₂	BCl ₃	B ₄ H ₁₀	B ₅ H ₉
2 m Si 703 50 %	0,77	1	2,05				17,75	
6 m Si 703 50 %	0,65	1	2,09	5,3				
2 m Aroclor 1242 33 %	0,83	1	1,28	4,7		10,9		
6 m Aroclor 1242 33 %	0,88	1	1,25	4,25	7,7	9,5		
6 m Kel F 50 %	0,91	1	1,2	3,3	5,8	9,95	6,2	23,8
2 m Si 703 50 %	0,38	0,49	1				8,7	
6 m Si 703 50 %	0,31	0,48	1	2,54				
2 m Aroclor 1242 33 %	0,65	0,78	1	3,7		8,5		
6 m Aroclor 1242 33 %	0,7	0,8	1	3,4	6,15	7,6		
6 m Kel F 50 %	0,77	0,84	1	2,75	4,85	8,3	5,2	19,8

T A B L E A U X

Essai	Température °C	Catalyseur ou Métal	Observations
1	110-120	Ni réduit	pas de réaction
2	200	Ni réduit	" "
3	250	Ni réduit	" "
4	300	Ni réduit	formation d'hydrocarbures
5	500	Ni réduit	" "
6	150	Ni Raney	" "
7	250	Ni Raney	" "
8	450-470	Ni Raney	" "
9	120	Ni Raney + Alliage Al-Ni	pas de réaction
10	160	Ni Raney + Alliage Al-Ni	" "
11	170-180	Ni Raney + Alliage Al-Ni	" "
12	200	Ni Raney + Alliage Al-Ni	" "
13	300	Ni Raney + Alliage Al-Ni	Formation d'hydrocarbures
14	170-180	Mg	" "
15	330-340	Mg	" "
16	255	Na	" "
17	450	Na	" "
18	465	pas de métal ni de catalyseur	aucune réaction

T A B L E A U XI

Essai	BCl ₃		Métal	Pression H ₂ bars	T° Durée		Conver- sion %	Rdt %	% molaire de BHCl ₂ dans la fraction BCl ₃
	engagé g	récupéré g			°C	Heures			
1	41	-	Al	195	20	18	0,1	-	-
2	34,17	33,5	Al + 1,2 g iode	210	100	2	0,15	6,75	
3	18,8	13	Al	190	150	4	4,25	13,8	
4	28,3	7,25	Al	200	250	2,5	4,8	6,6	
5	26,3	13,5	Al	250	190	1,75	8,4	17	
6	42,6	10,55	Al	175	150	12	20,7	28,7	6,45
7	32	22,7	Al	180	200	2	6,9	23,7	4,45
8	48,3	43,8	Al	170	150	12	1,34	14,4	15,3
9	34,8	30,6	Al	175	200	2	1,1	9,2	17,4
10	27,5	-	Ca	150	425	1,5	2,5	-	
11	33,25	28	Ca	190	250	1	1,8	11	
12	13	11,8	Na	150	140	4	2,25	12,5	
13	49	40,2	Mg	200	150	16	2,5	13,75	
14	31,05	29,2	Mg	185	150	36	0,5	7,8	
15	51,5	4,4	Mg	240	400	15	20,8	22,7	

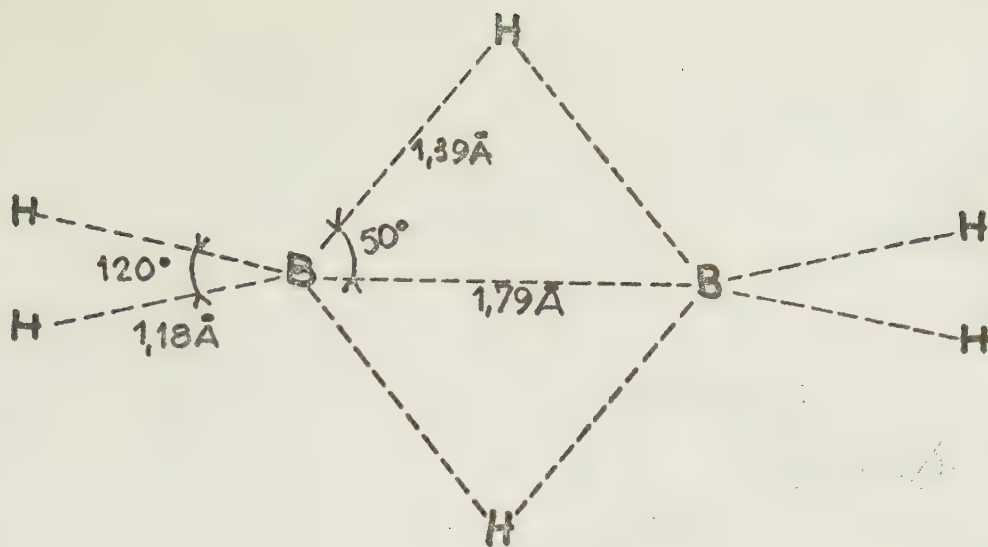


Figure 1 Structure du diborane
(d'après W.C. Price, J. chem. Phys, 16, 9, 894, 1948)

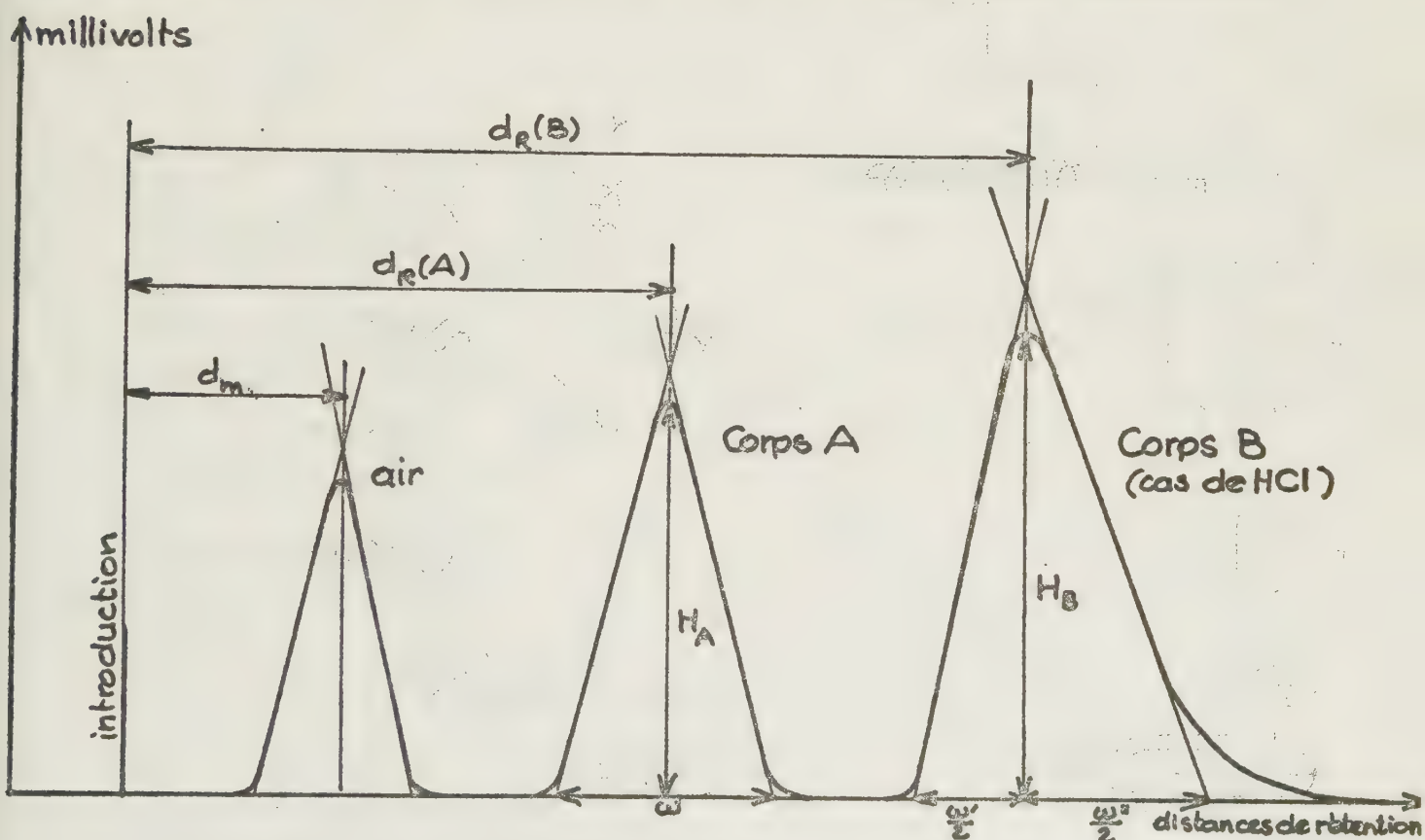


Figure 2 Chromatogramme-type

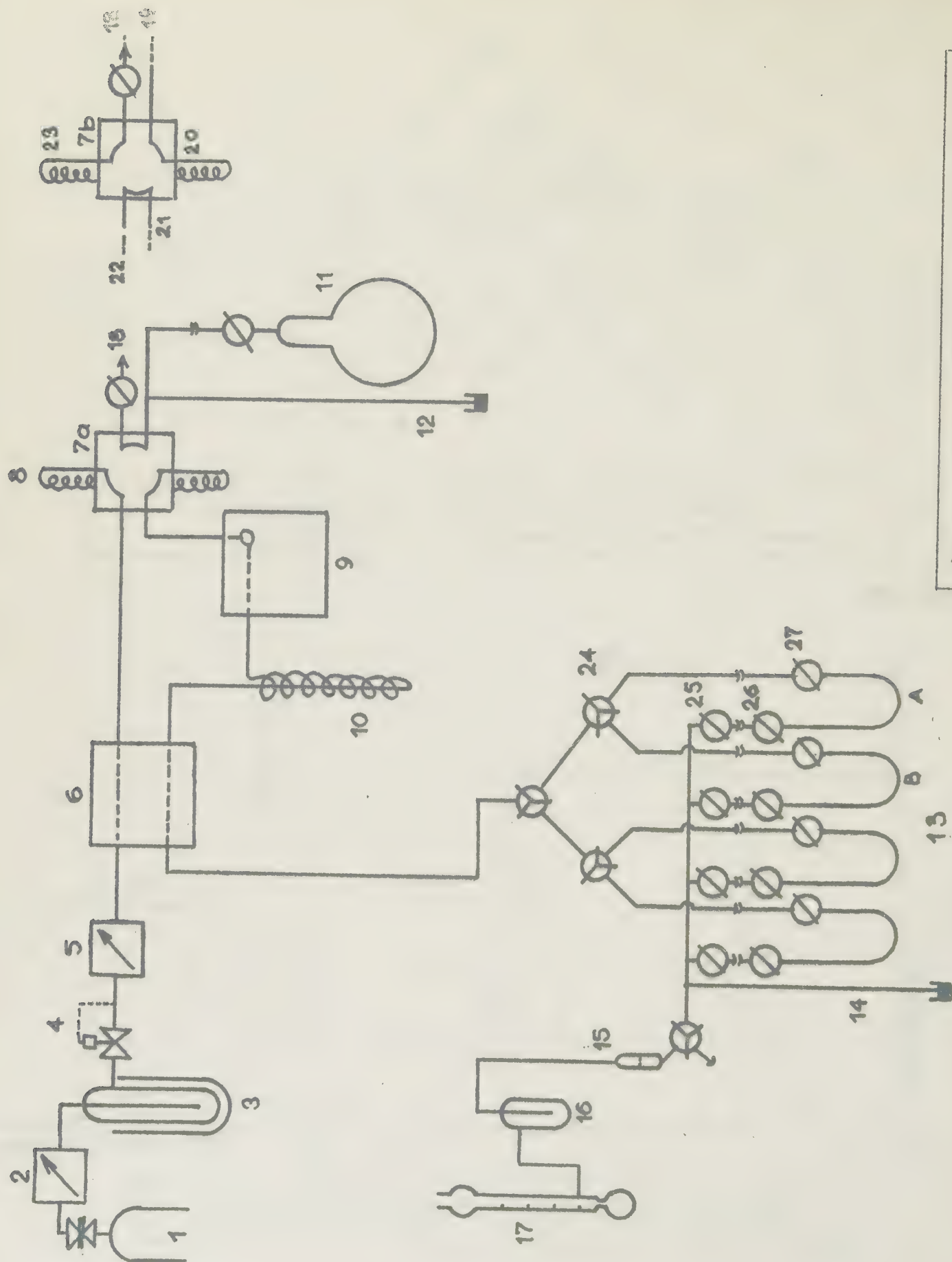


Figure 3 Chromatograph

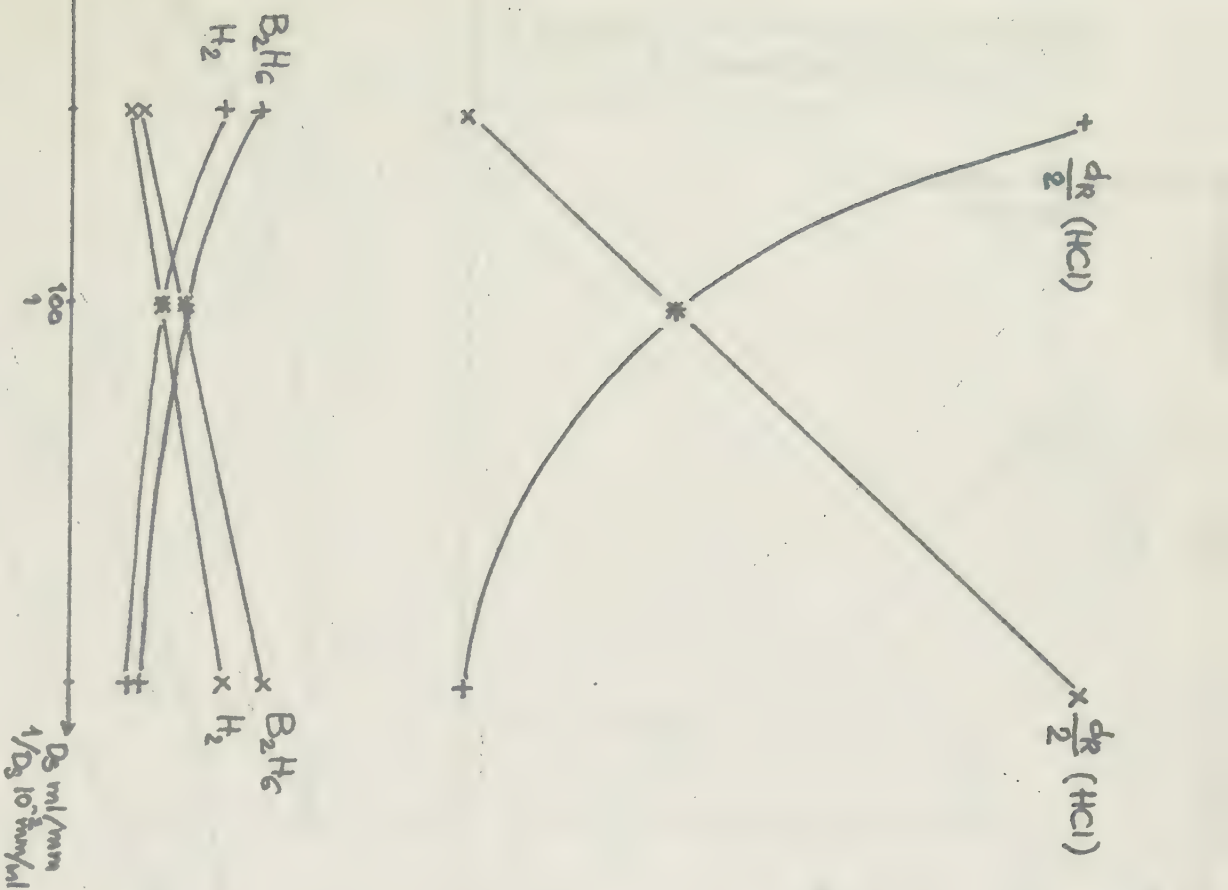


Figure 4. Colonne 6m phosphata de triarsyle
 δ 25% sur Célitex 60/80 mesh $T_c=0^\circ C$

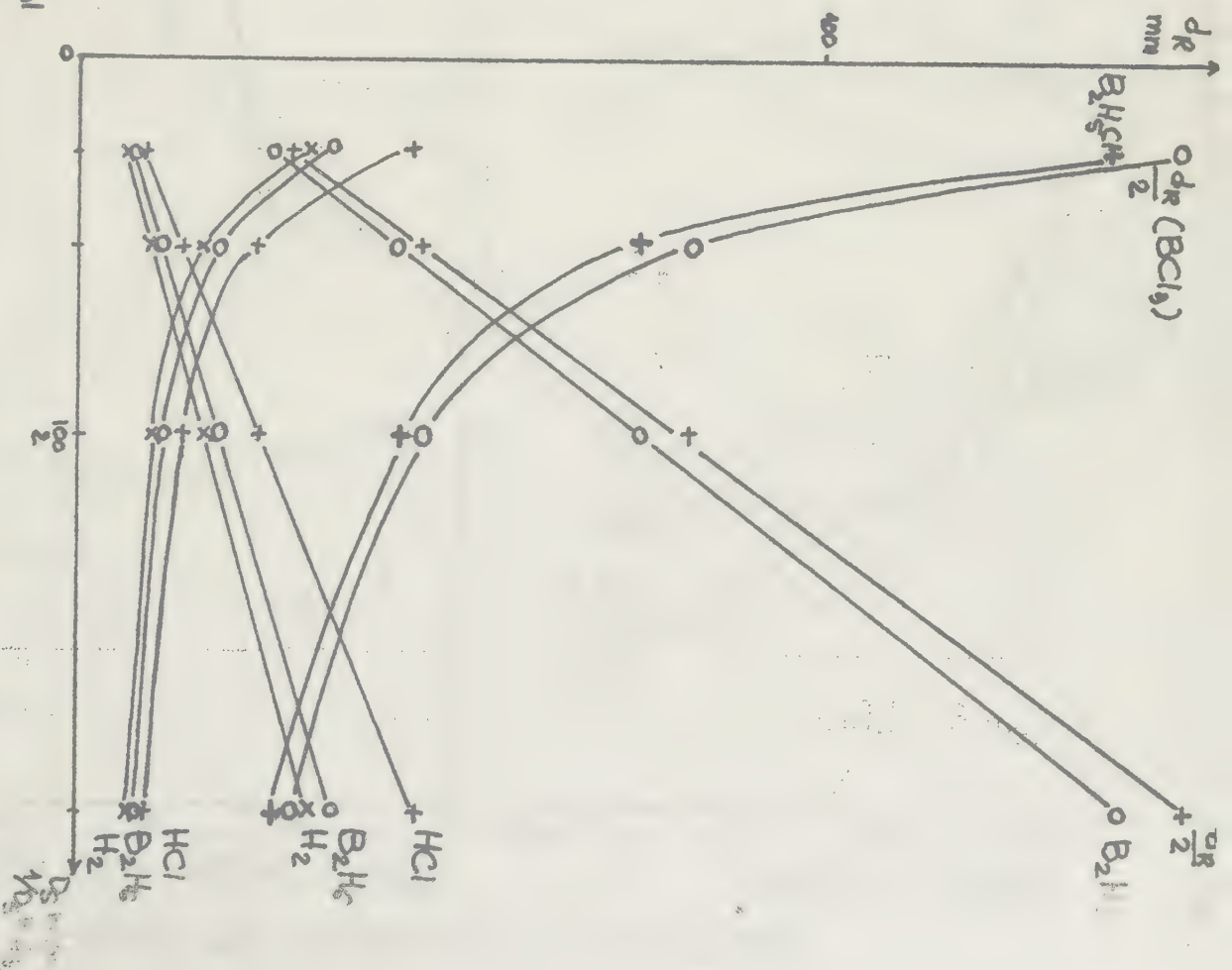


Figure 5. Colonne 3m Aroclor 1242 à 33% sur
 Chromosorb W 60/80 mesh $T_c=0^\circ C$

60/80 mesh $T_c = 0^\circ\text{C}$

----- Colonne 6m Phosphate de Tricrésyle
à 25% sur Celite 60/80 mesh $T_c = 0^\circ\text{C}$

nombre de plateaux
théoriques

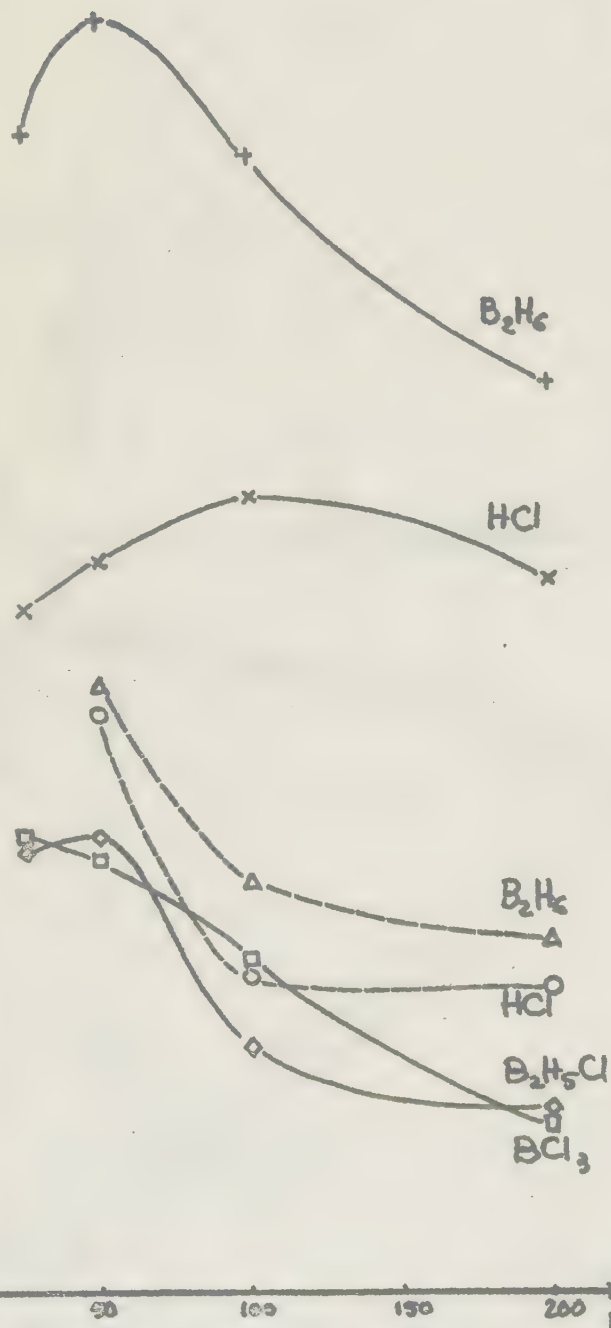


Figure 6

Efficacité

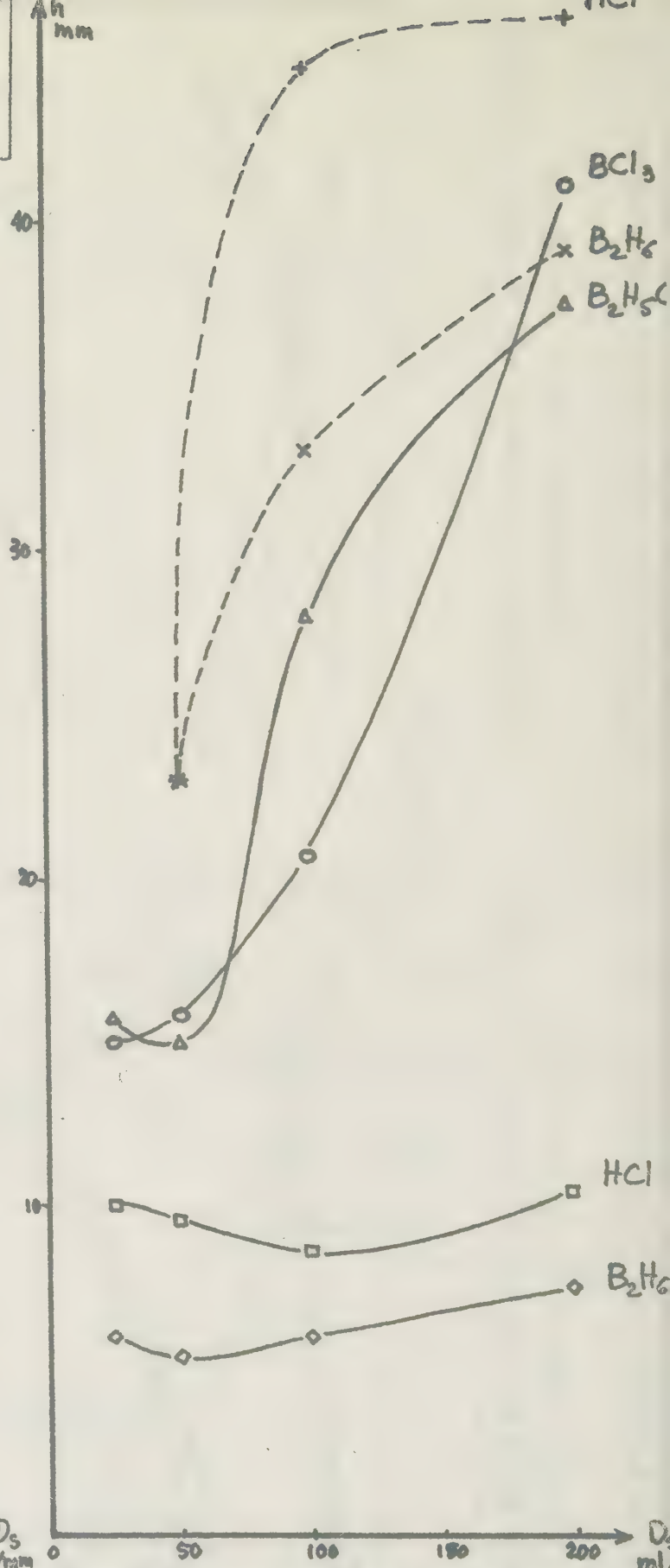


Figure 7

Hauteur entre plateaux théoriques

Variations en fonction du débit D_s

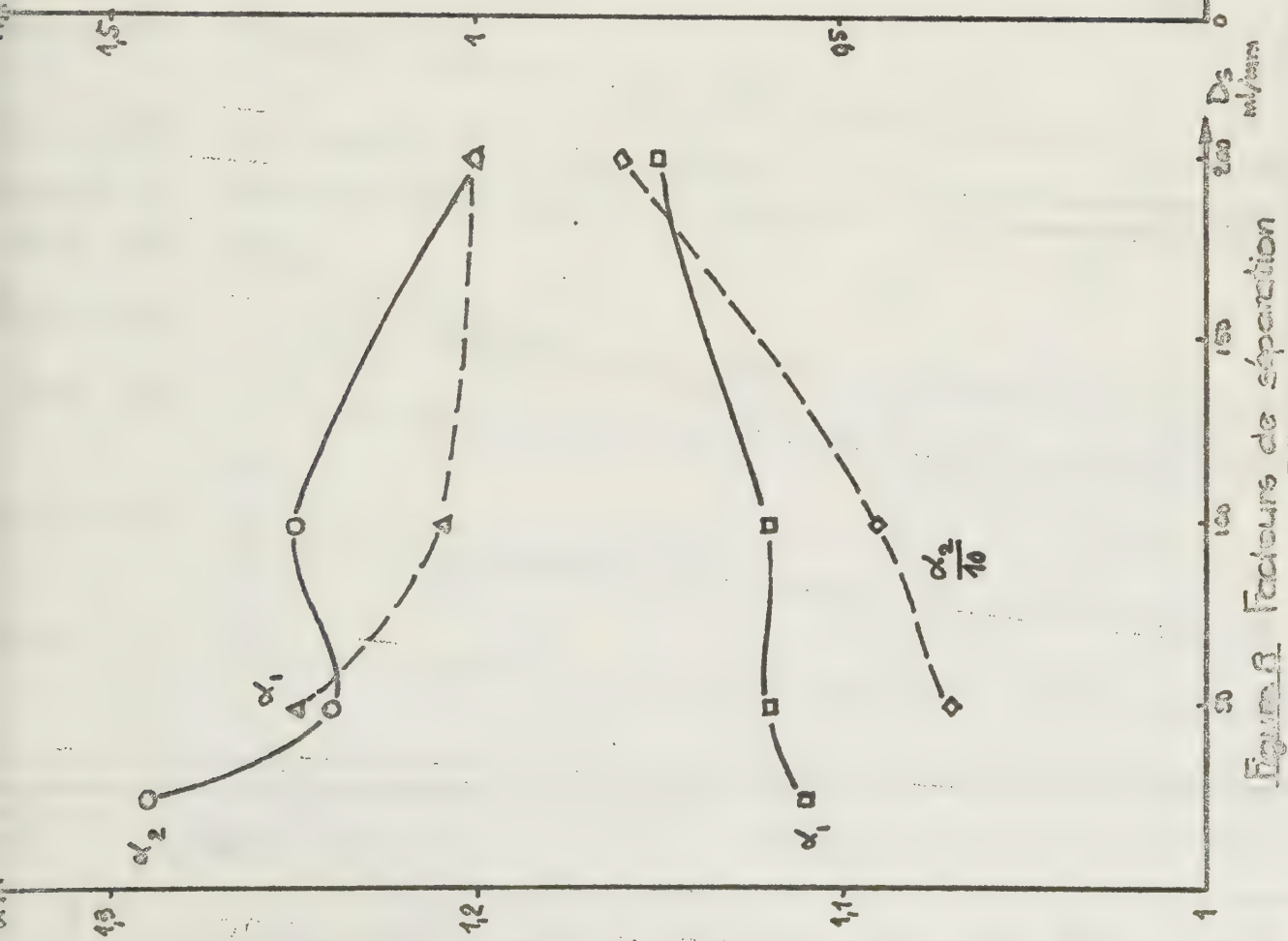


Figure 8. Facteurs de séparation

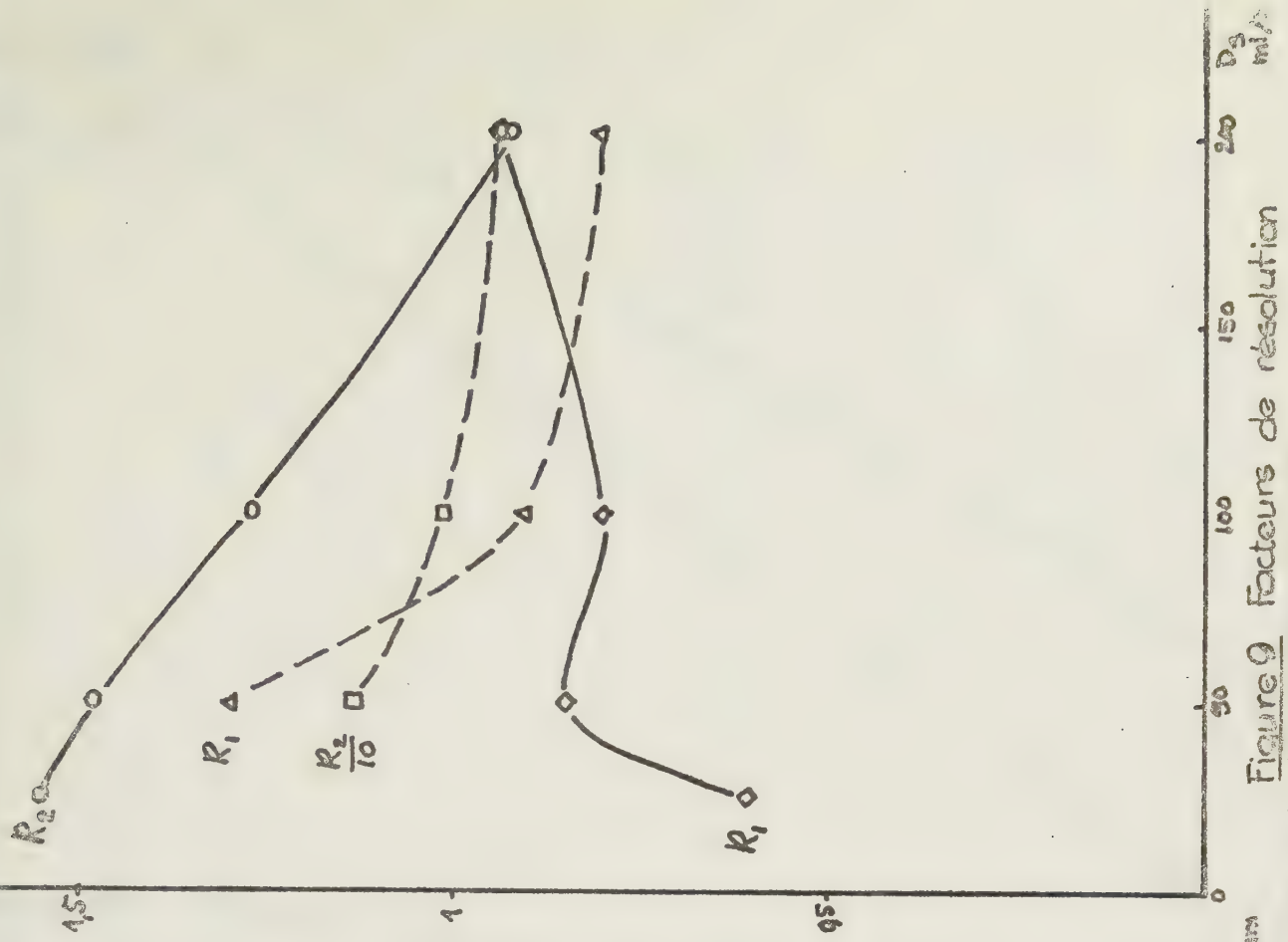


Figure 9. Facteurs de résolution

Variations en fonction du débit D_s

Colonne 3m Arador 12+2 à 39% sur Comosorb W 60/80 mesh $T = 0^\circ C$

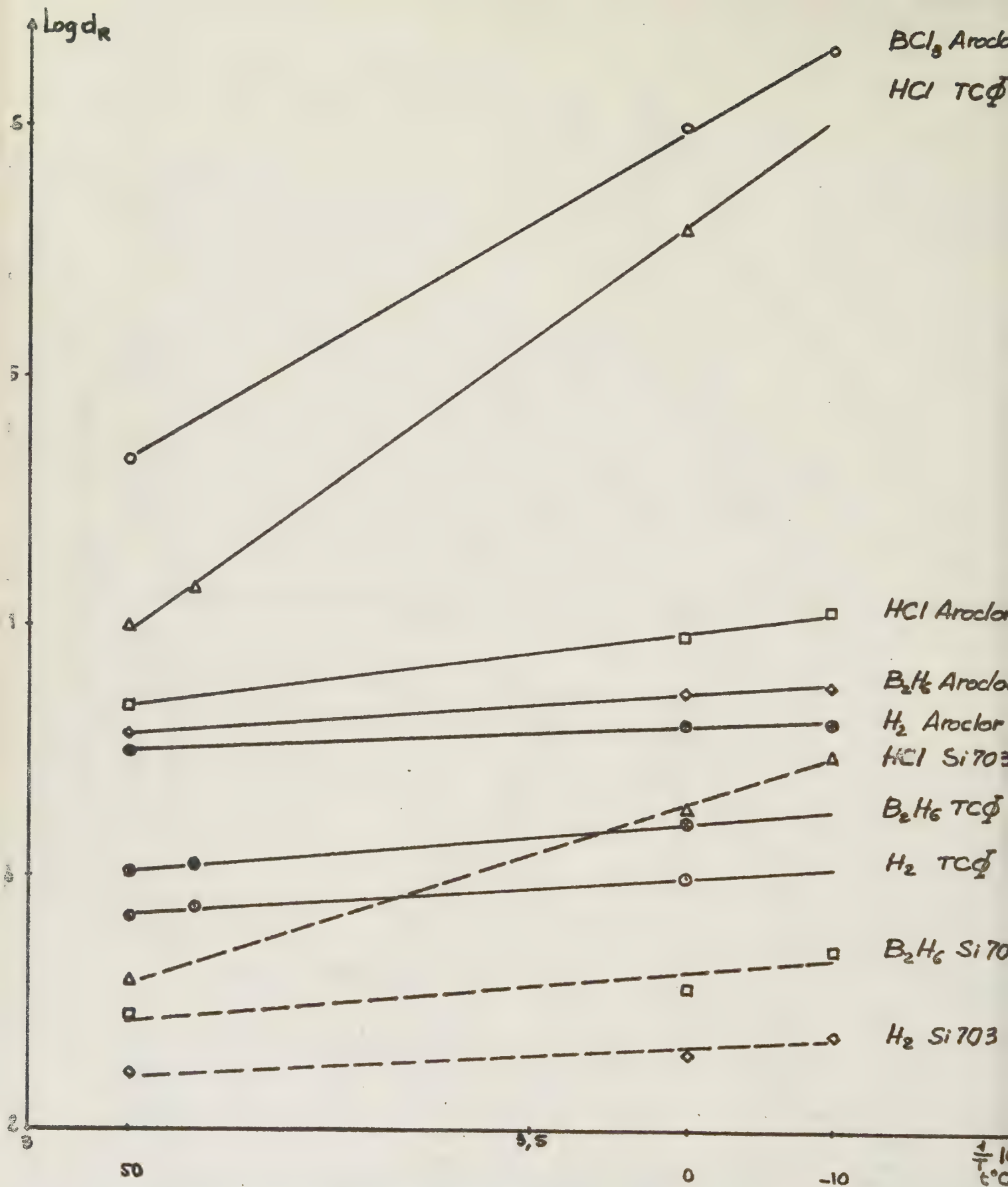


Figure 10. Variations de Log_e d_r en fonction de $\frac{1}{T}$

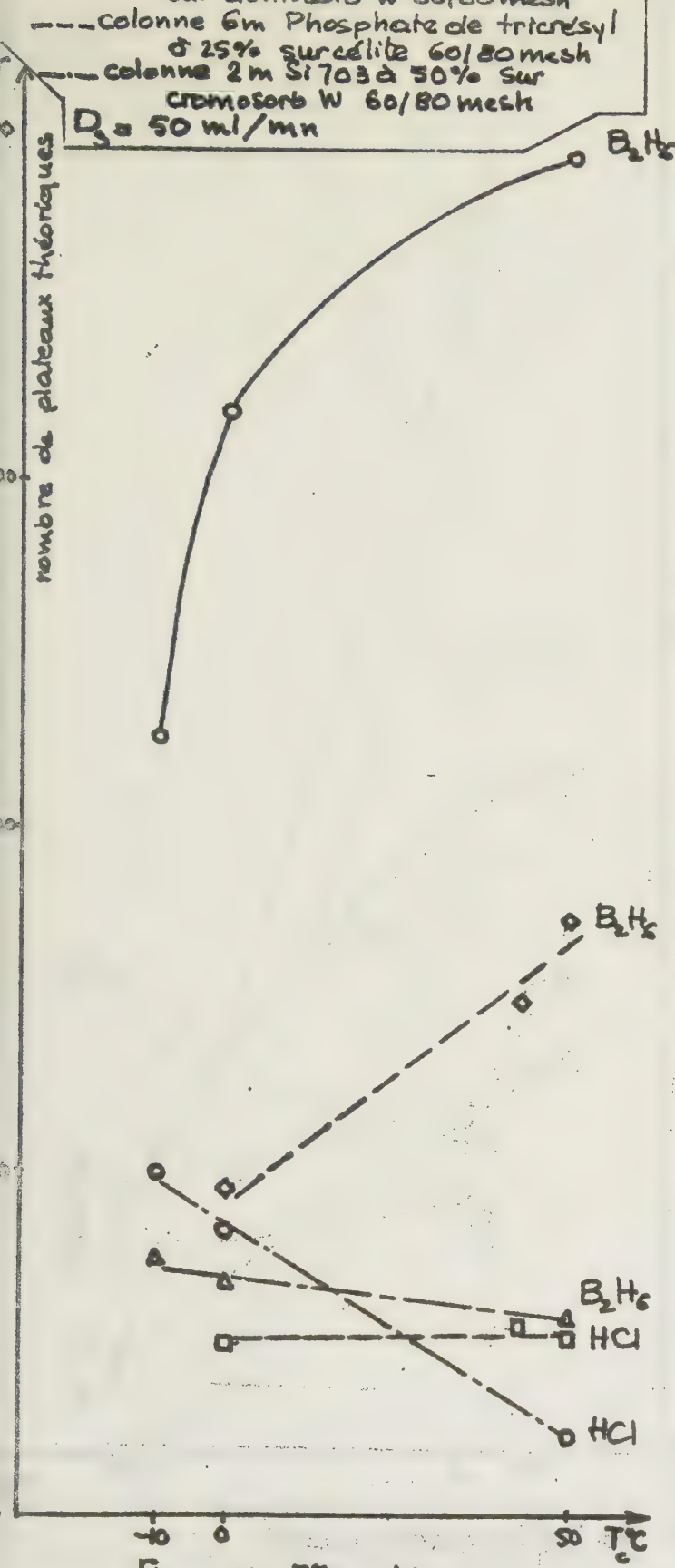


Figure 11 Efficacité

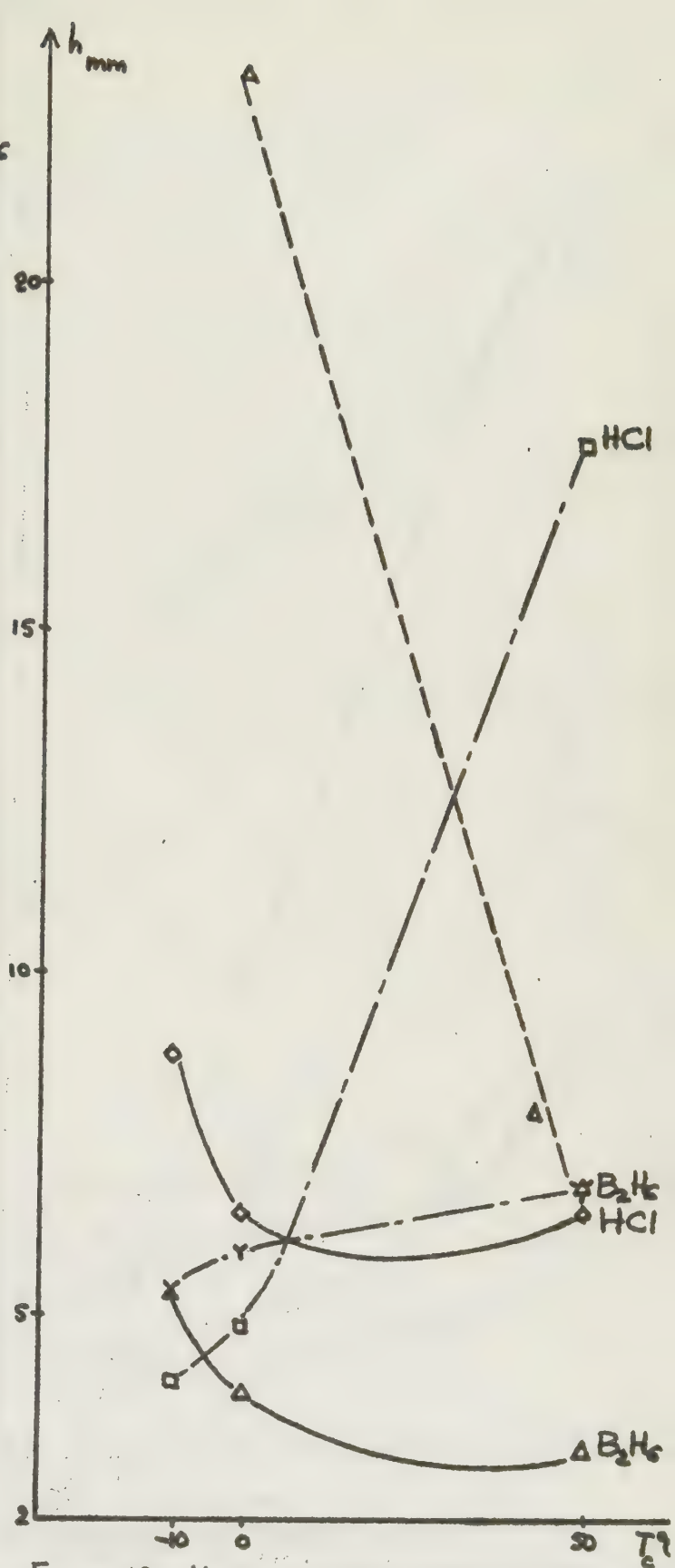
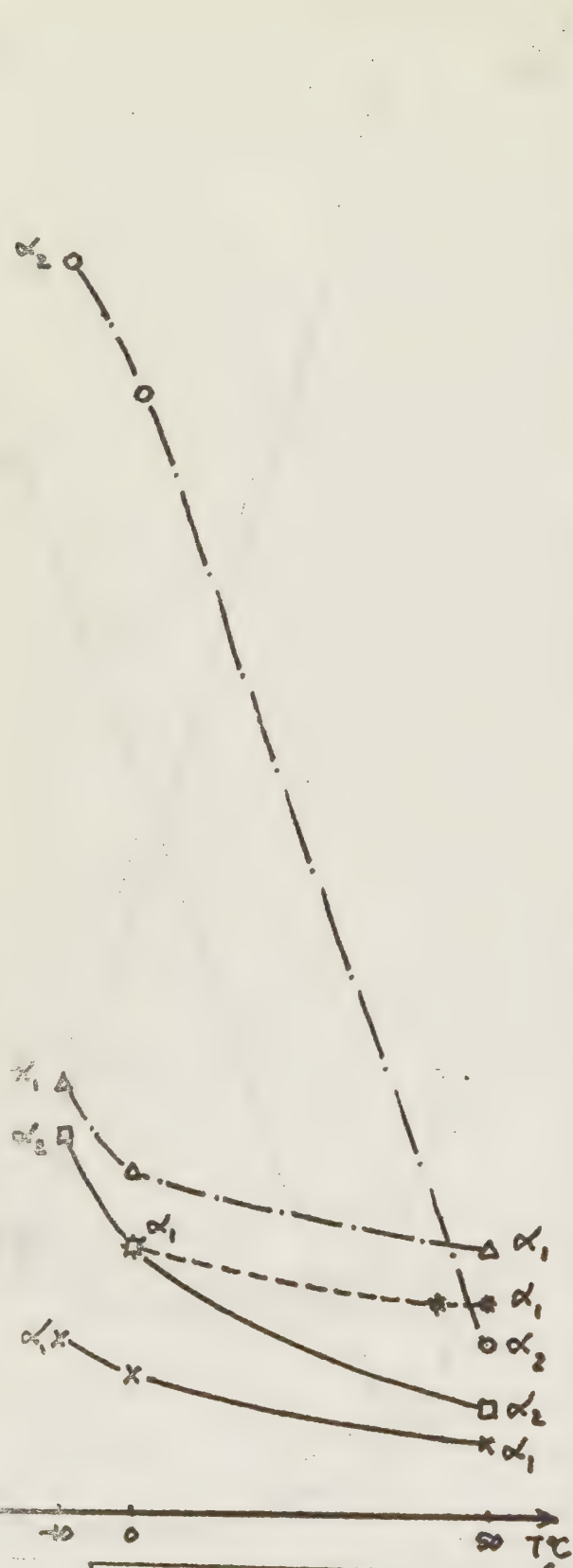


Figure 12 Hauteur entre plateaux théorique

Variations en fonction de la température

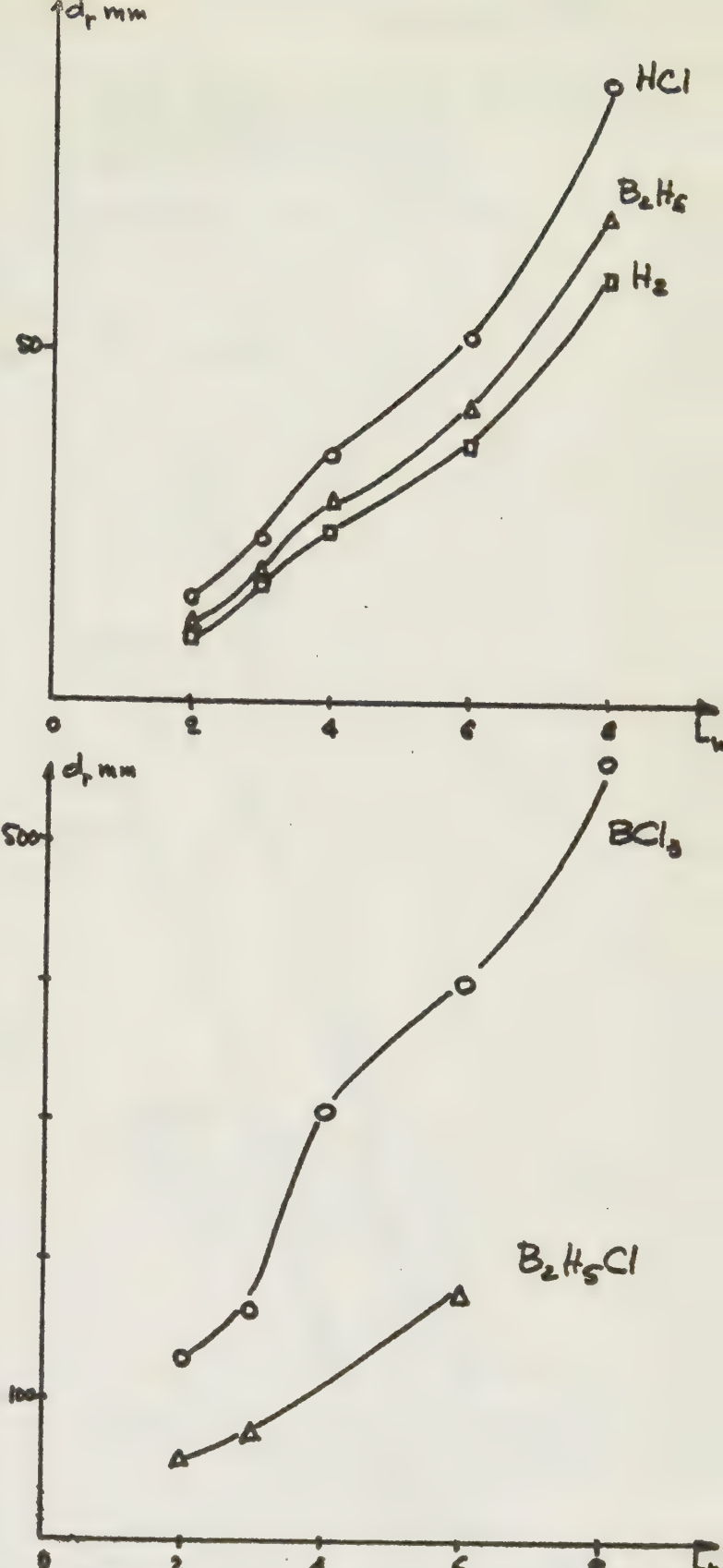
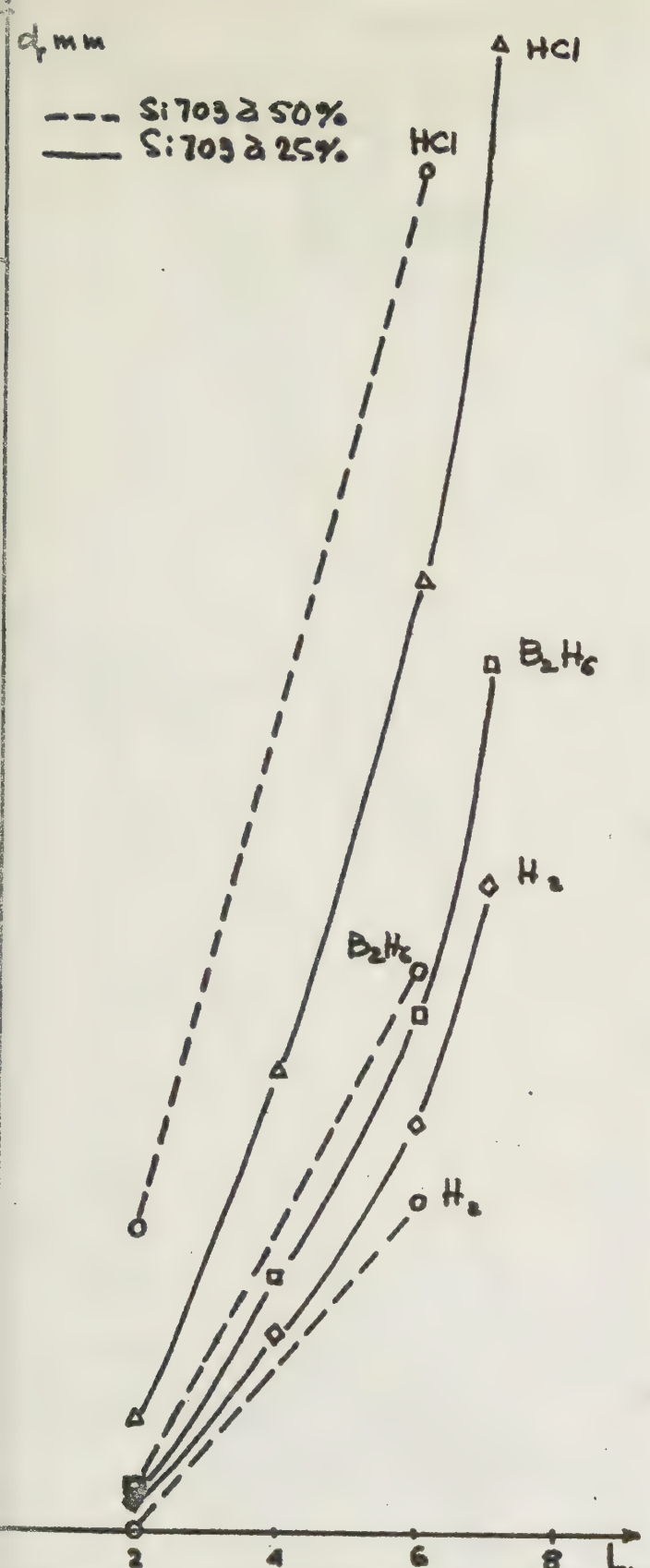


Variations en fonction de la température

Figure 13 Facteurs de séparation α

Figure 14 Facteurs de résolution R

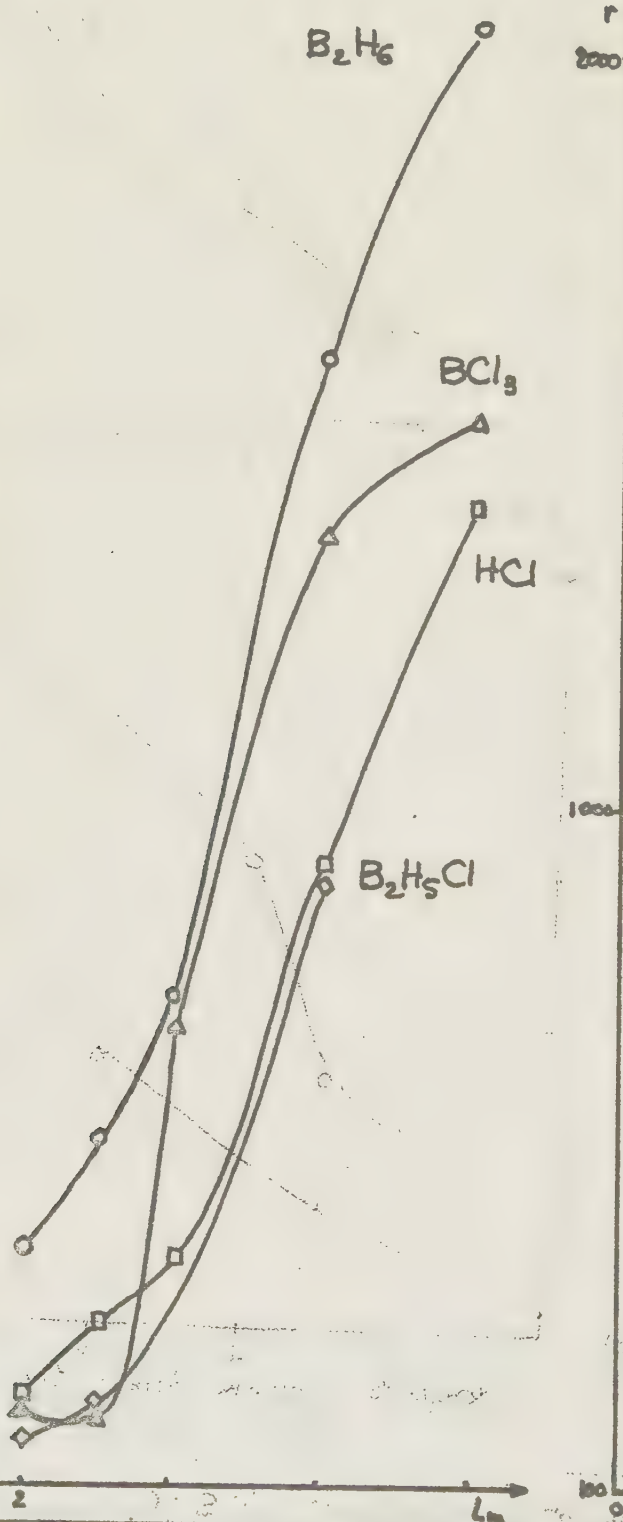
- Colonne Aroclor 6m 50% sur Cw 60/80 mesh $D_s = 50 \text{ ml/min}$
- - - Colonne Phosphate de trierésyle 6m 25% sur Célit 60/80 $D_s = 50 \text{ ml/min}$
- · - Colonne Si 703 2m 50% sur Cw 60/80 $D_s = 50 \text{ ml/min}$



Variations en fonction de la longueur des colonnes

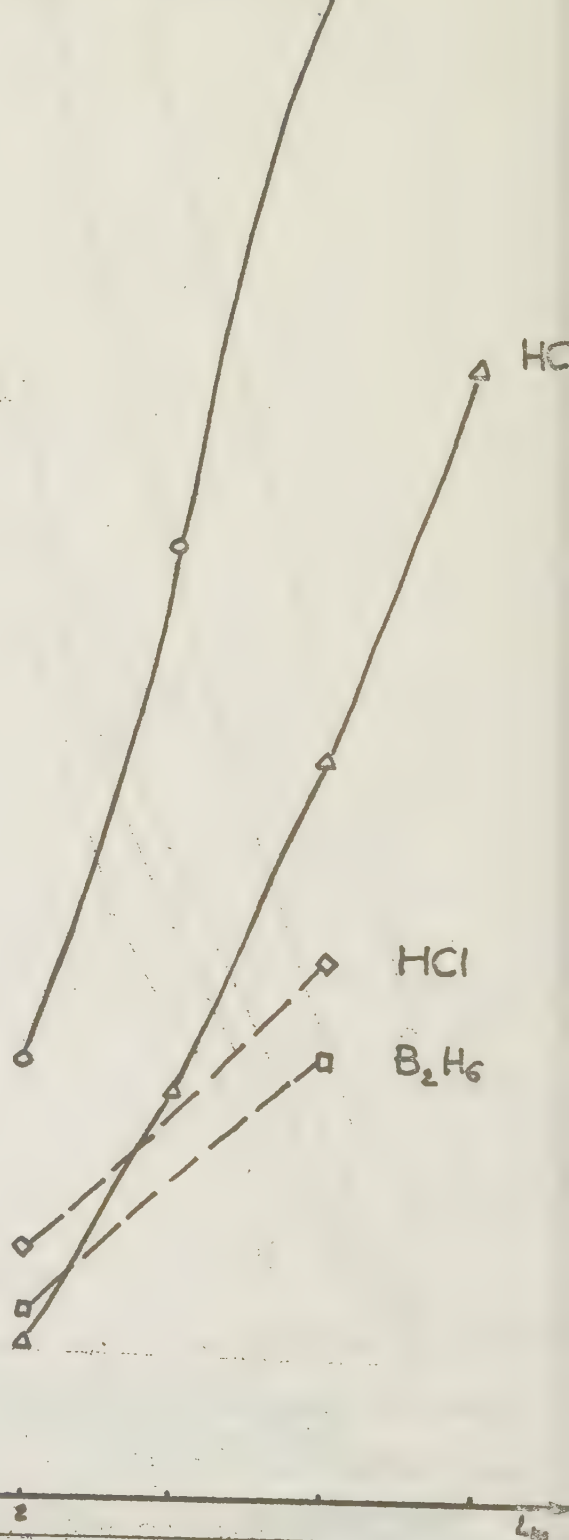
nombre de plateaux théoriques

Figure 17. Colonnes Aroclor 1242
à 33% sur cromosorb W
60/80 mesh. $D_s = 50 \text{ ml/min}$
 $T_c = 0^\circ\text{C}$



nombre de plateaux théoriques

Figure 18. Colonnes Si 703
sur Gw 60/80
 $D_s = 50 \text{ ml/min}$
 $T_c = 0^\circ\text{C}$
--- Si 703 $\delta = 50\%$
— Si 703 $\delta = 25\%$



Variation de l'efficacité avec la longueur des colonnes

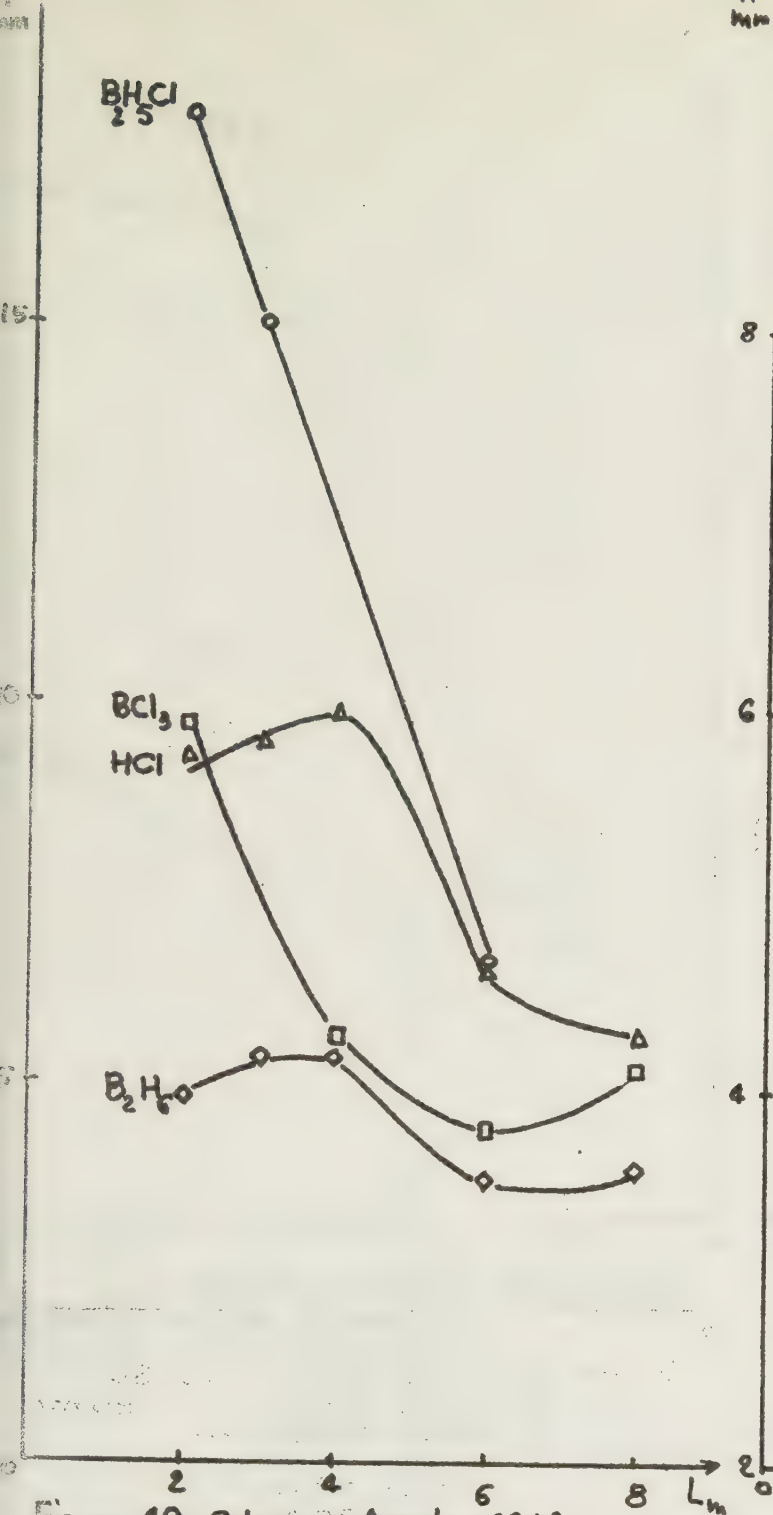


Figure 19. Colonnes Arco 1242
à 33% sur chromosorb W
60/80 mesh $D_3 = 50 \text{ ml/mn}$
 $T_c = 0^\circ \text{C}$.

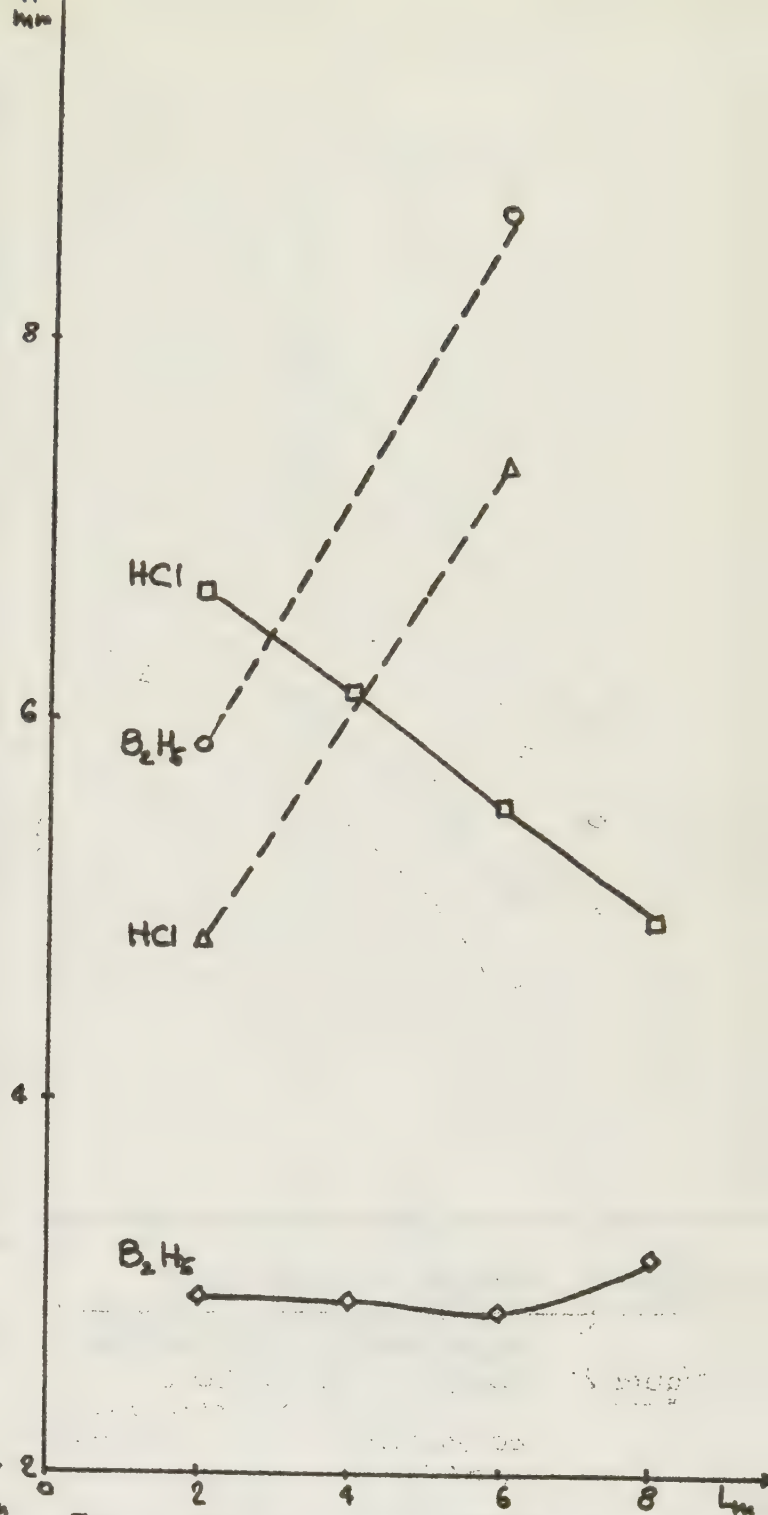


Figure 20. Colonnes Si 703 sur chromosorb
W 60/80 mesh $D_3 = 50 \text{ ml/mn}$
 $T_c = 0^\circ \text{C}$

--- Si 703 à 50%
— Si 703 à 25%

Variations de la hauteur entre plateaux théoriques
en fonction de la longueur des colonnes

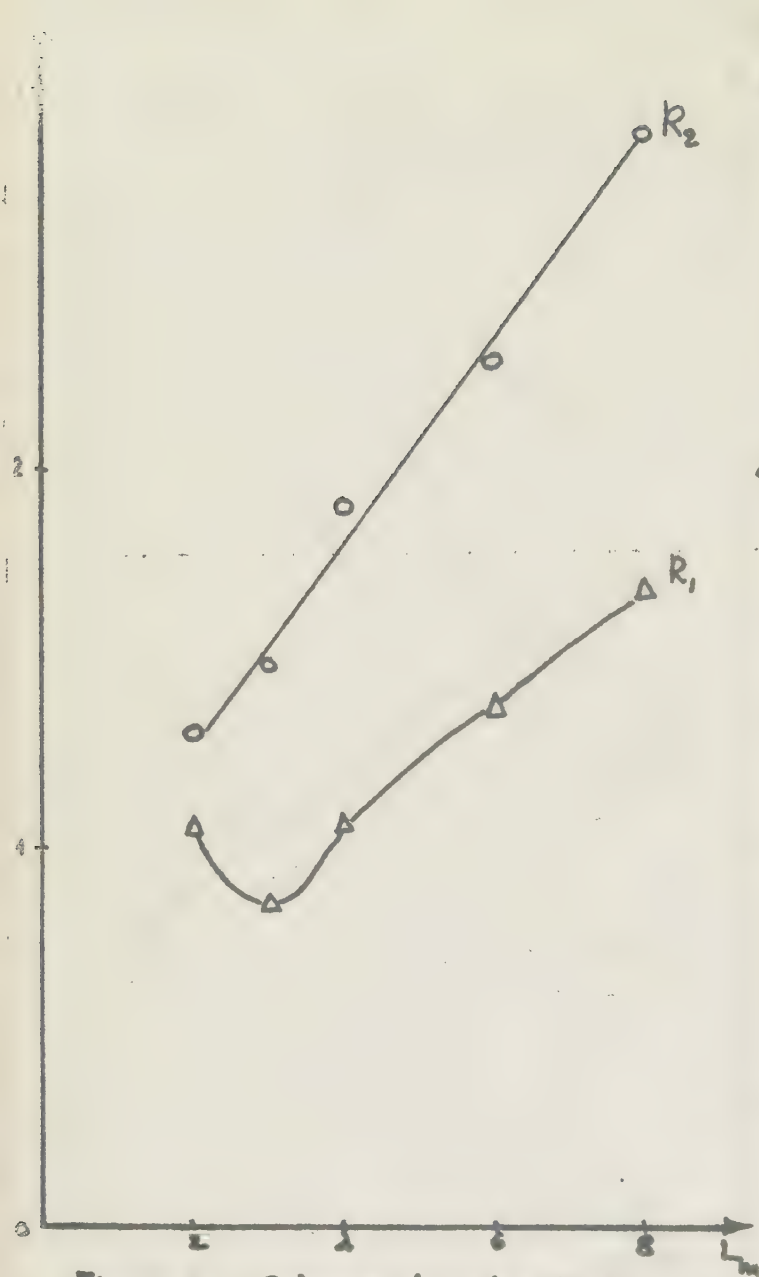


Figure 21. Colonne Aroclor 1242
à 33% sur cromosorb W
60/80 mesh $D_3 = 50 \text{ ml/min}$
 $T_c = 0^\circ\text{C}$

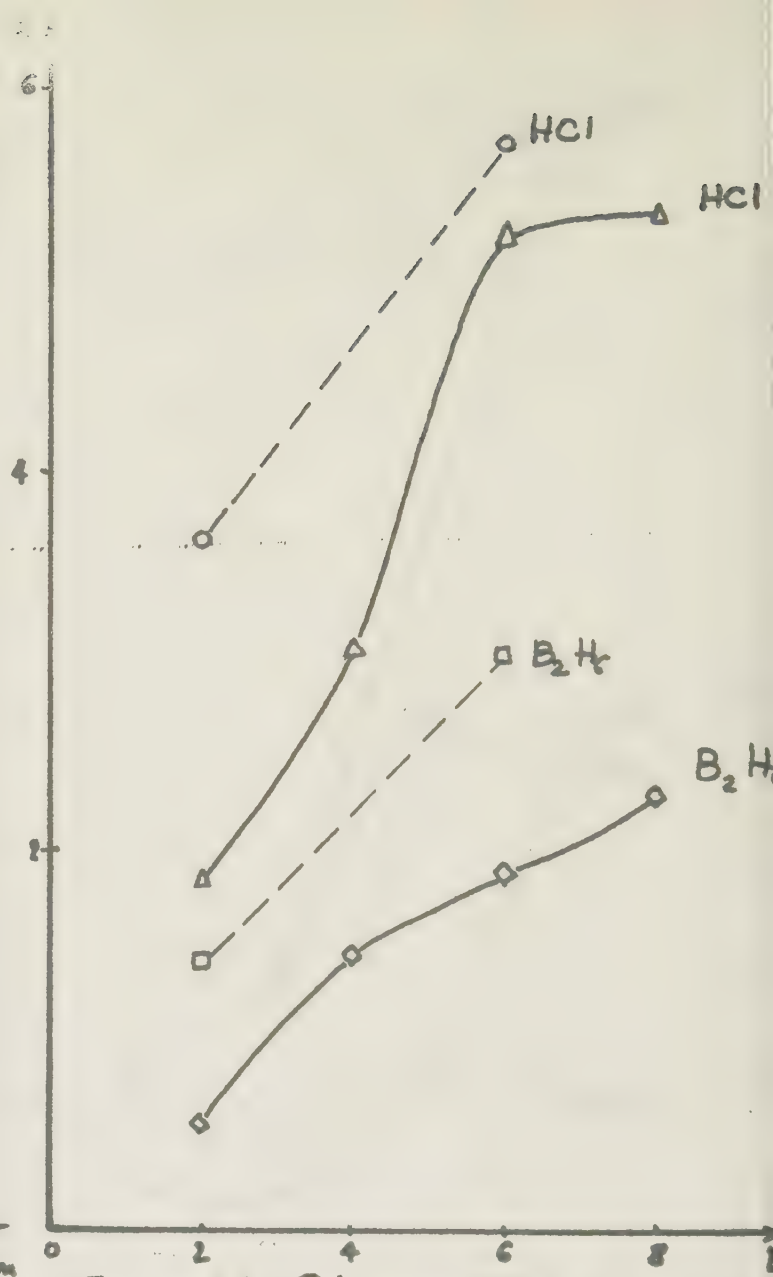


Figure 22. Colonnes Si 703 sur
cromosorb W 60/80 mesh
 $D_3 = 50 \text{ ml/min}$ $T_c = 0^\circ\text{C}$
--- Si 703 à 50%
— Si 703 à 25%

Variations des facteurs de résolution
en fonction de la longueur des colonnes

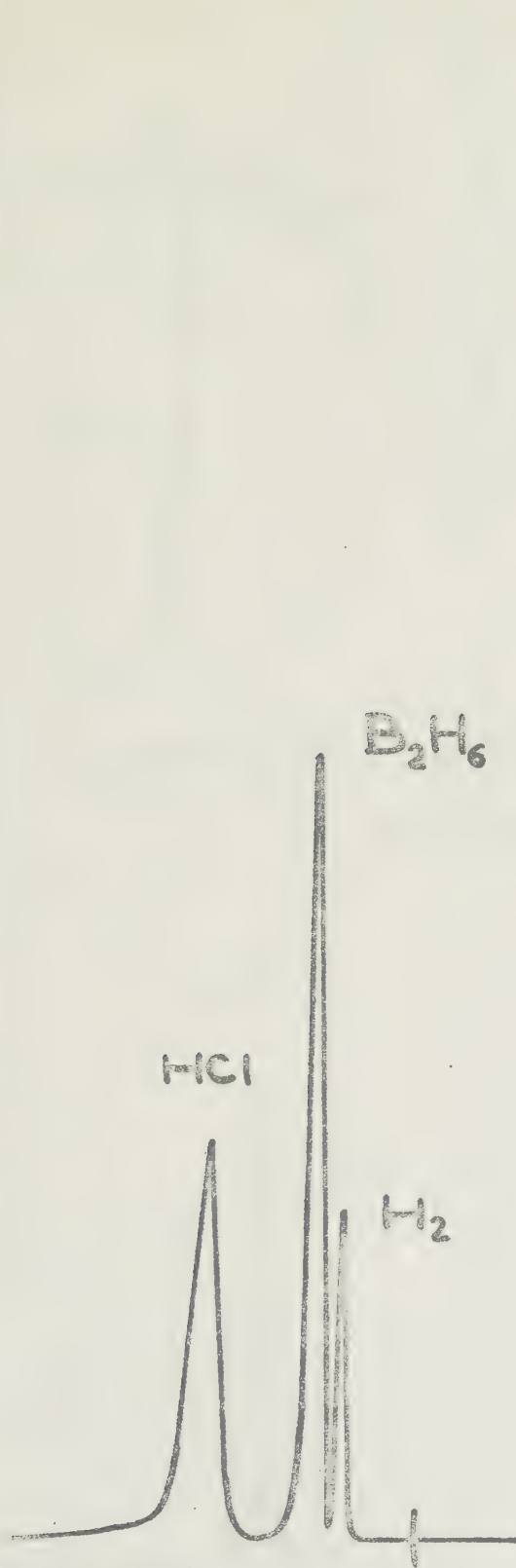


Figure 23

Colonne de 2m d'huile Si 703
à 50% sur cromosorb W
60/80 mesh

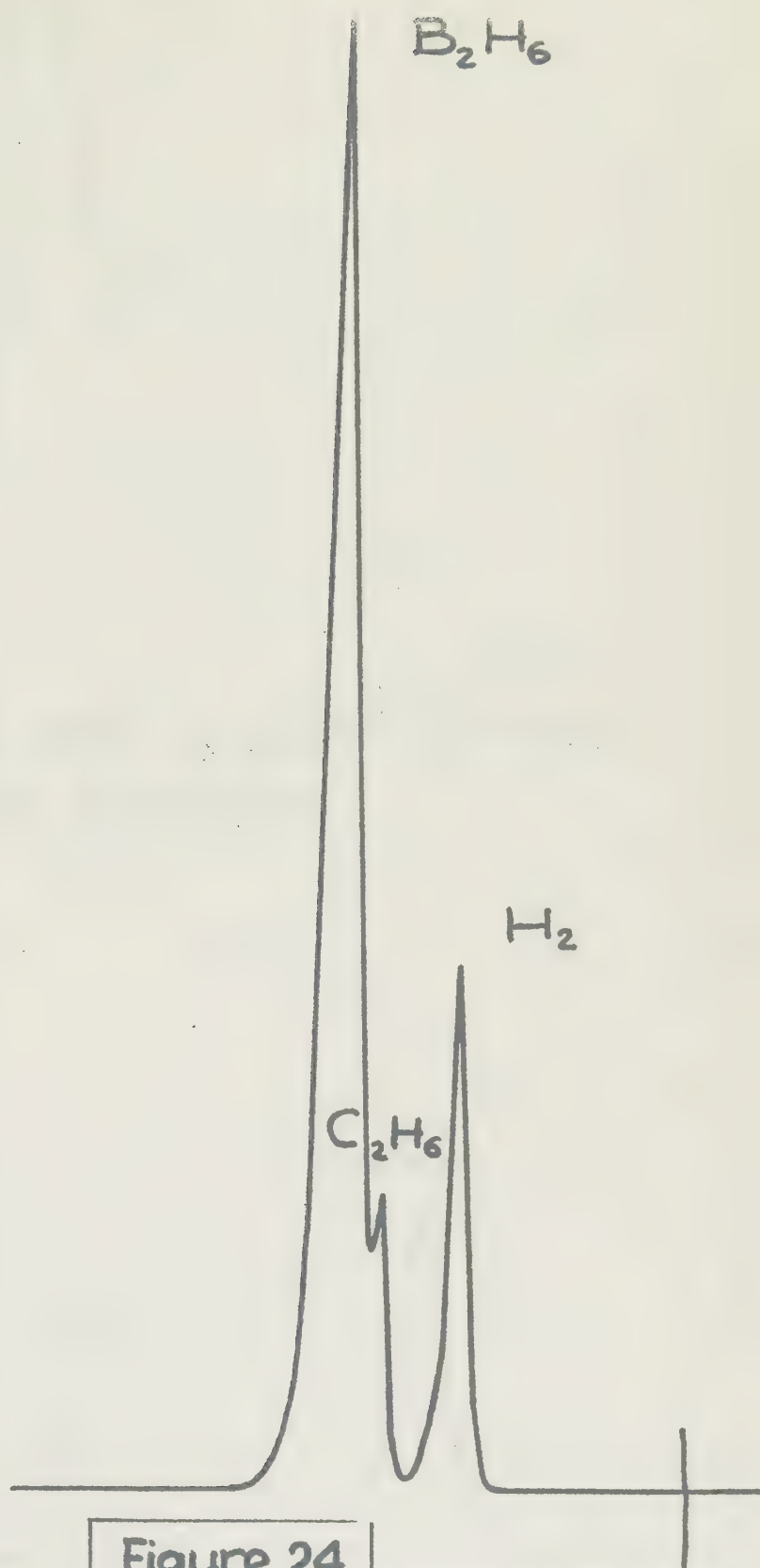


Figure 24

Colonne de 6m. Même phase
stationnaire que figure 23.

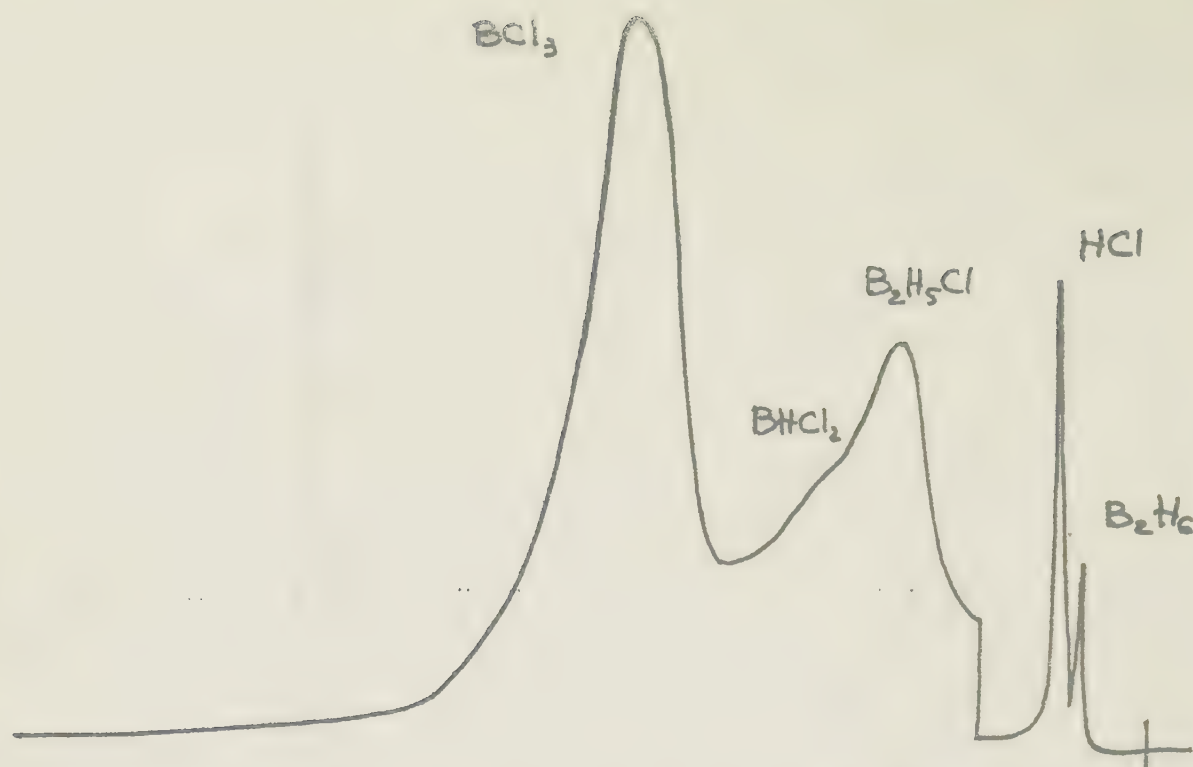


Figure 26 Colonne 2m d'huile Aroclor 1242 à 33% sur cromosorb W 60/80 mesh

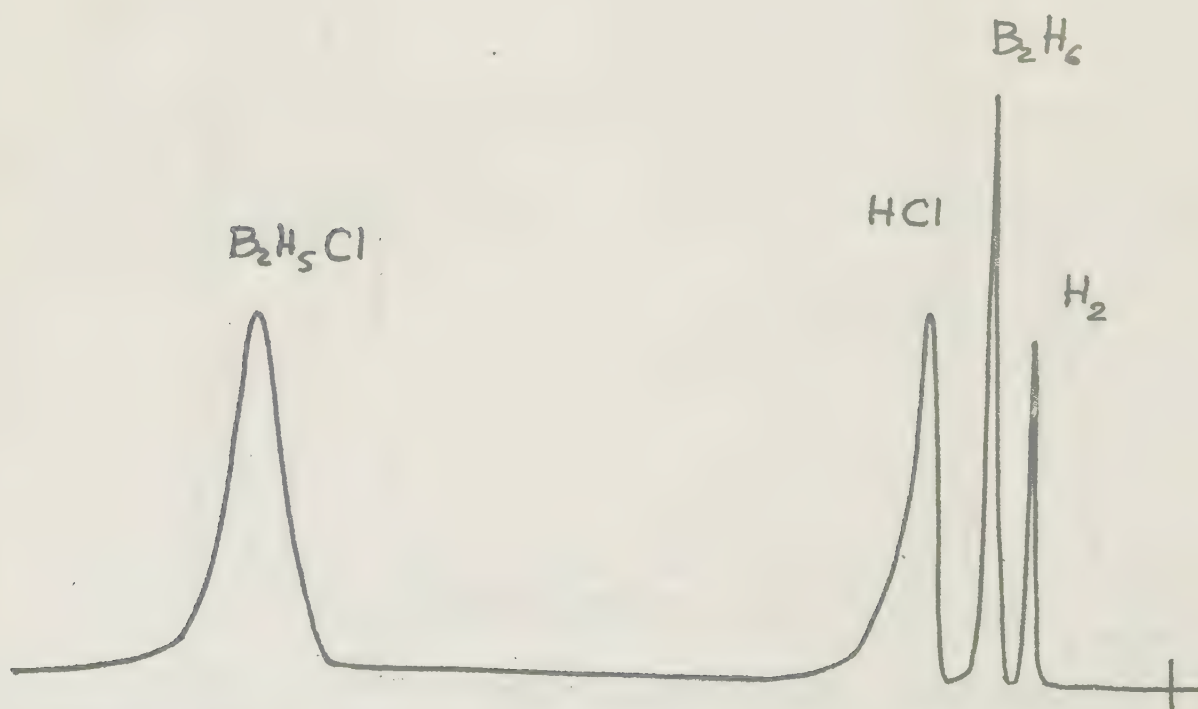


Figure 25 Colonne 6m d'huile Si 703 à 33% sur même support

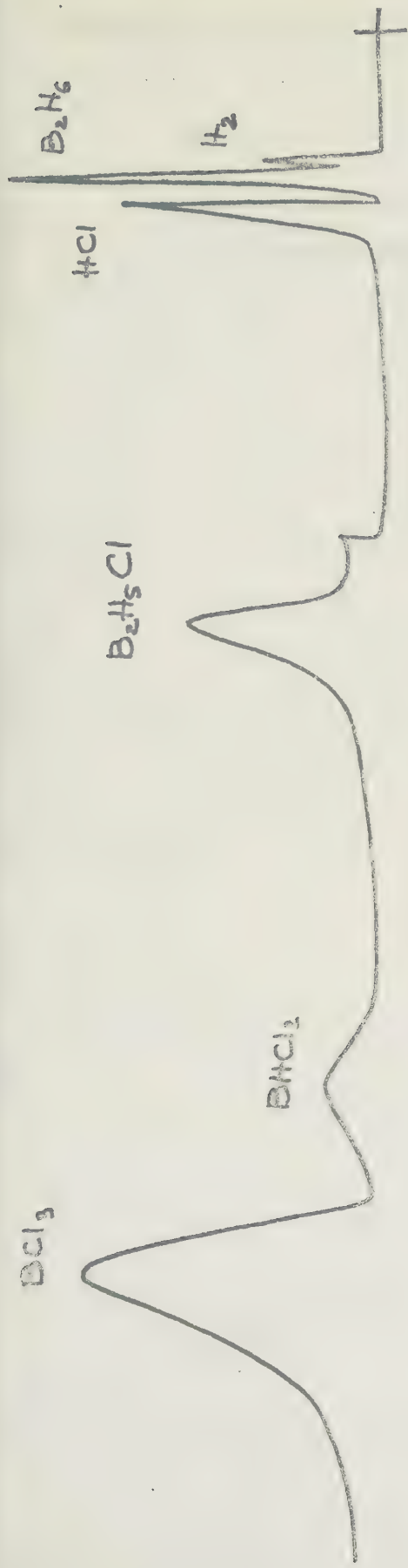


Figure 27 Colonne 6m d'huile Ansohr 1242 à 33% sur cromosorb W 60/80 mesh

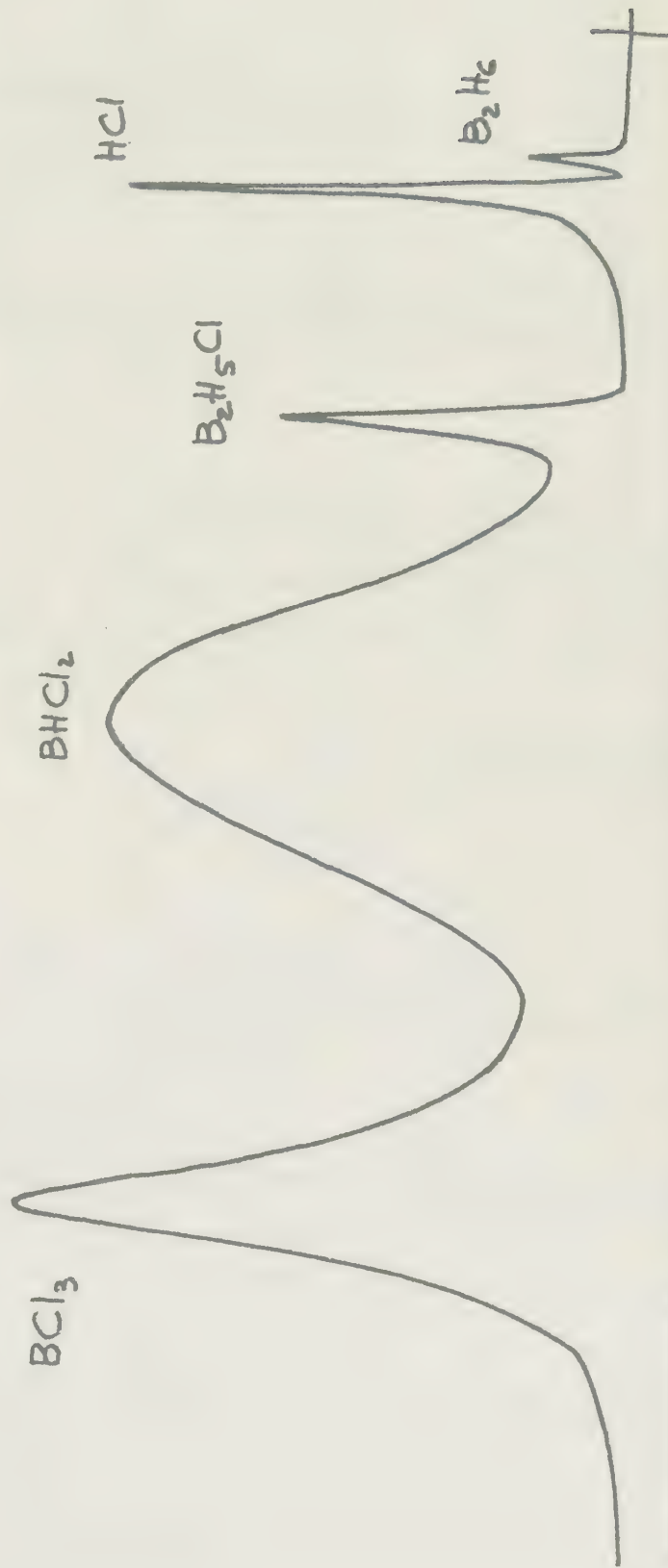


Figure 28 Colonne 6m d'huile Kol-F à 50% sur cromosorb W 60/80 mesh

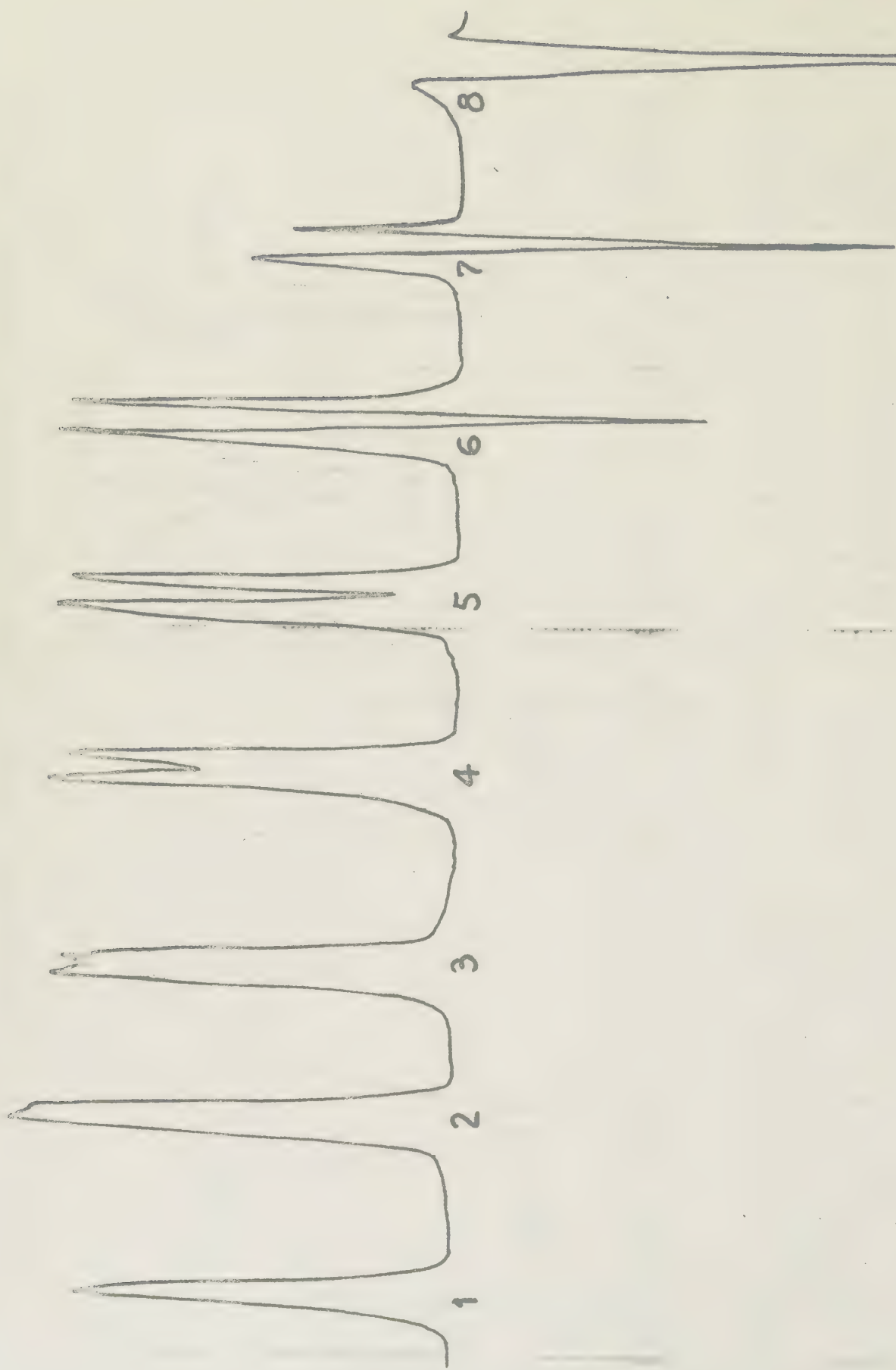


Figure 29. H_2 . Forme des pics pour des quantités introduites croissantes de (1) à (8)

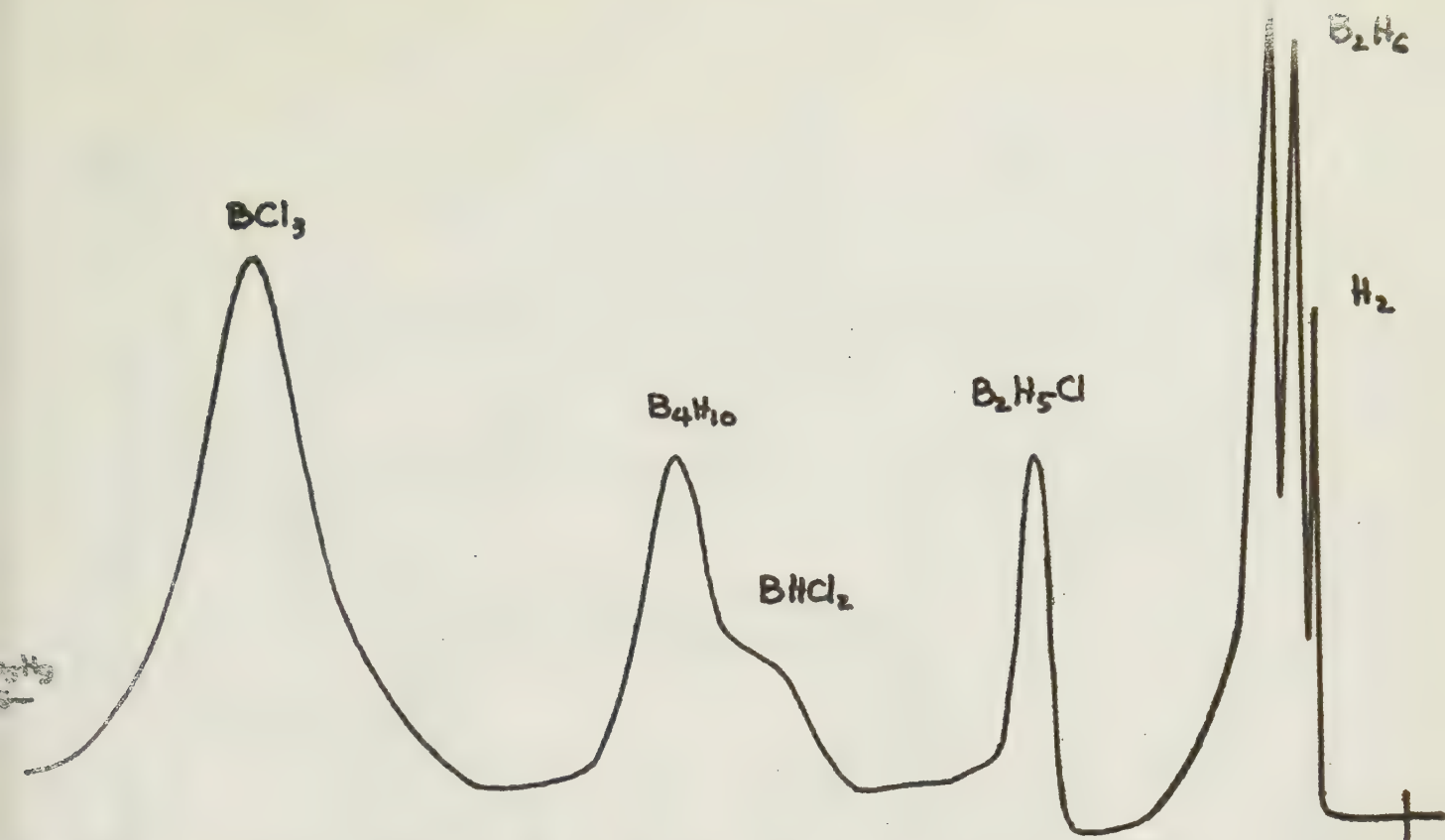


Figure 30 Colonne de 6m d'huile Kel-F à 50% sur CW 60/80 mesh

hauteur du pic en mm
sur la sensibilité 1

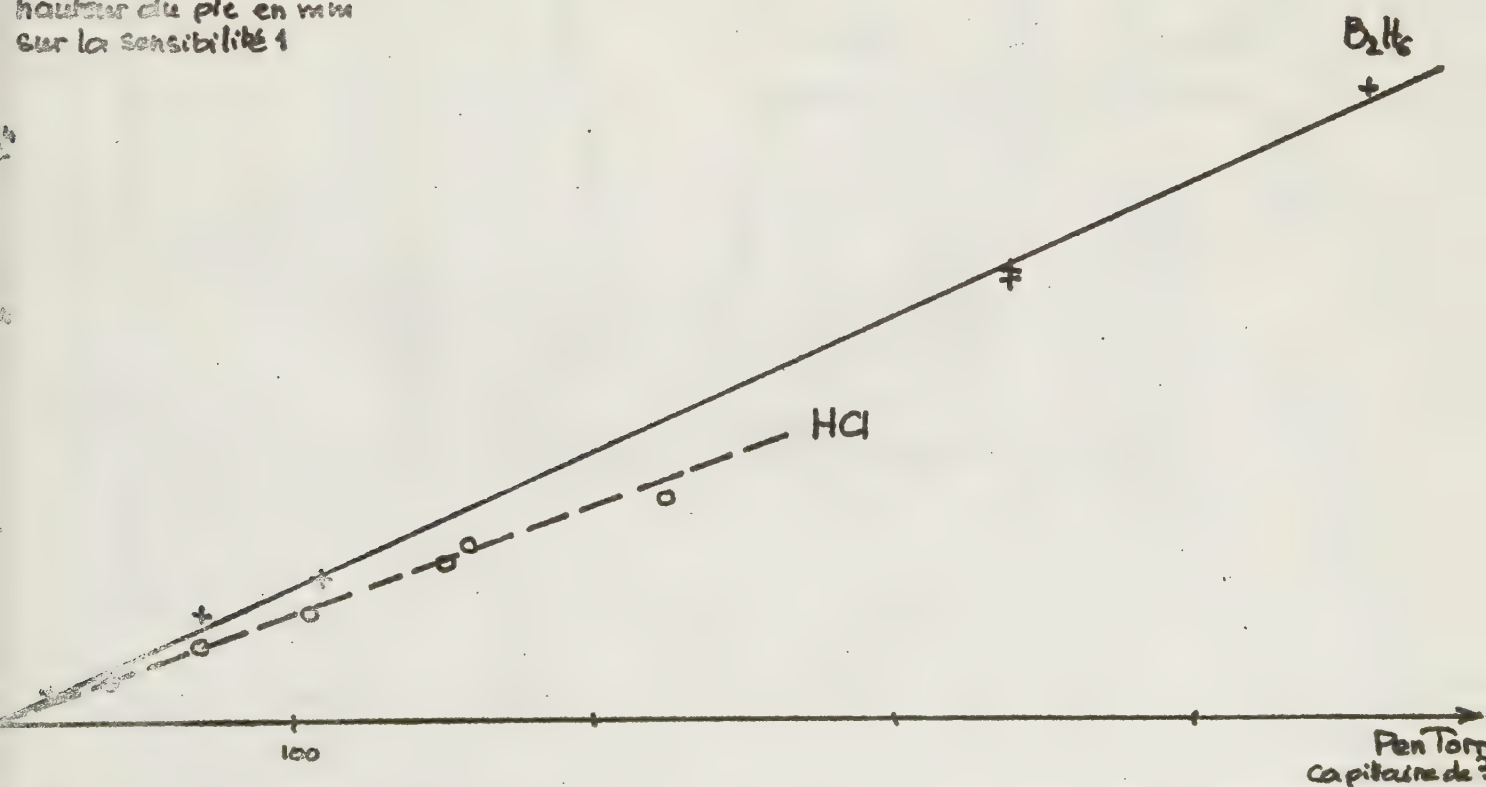


Figure 31 Exemple d'étalonnage sur colonne 6m Si 703 à 50%

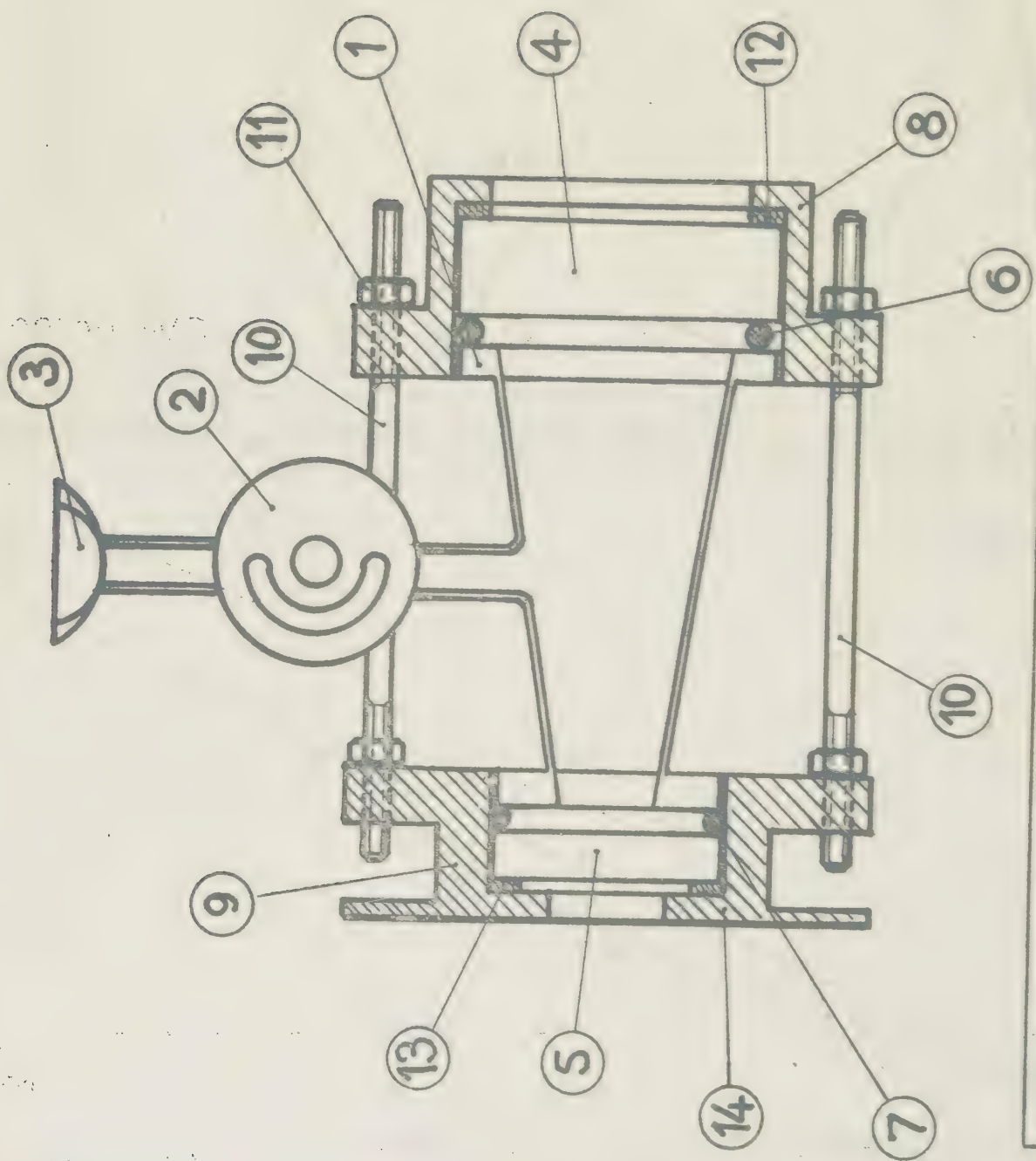
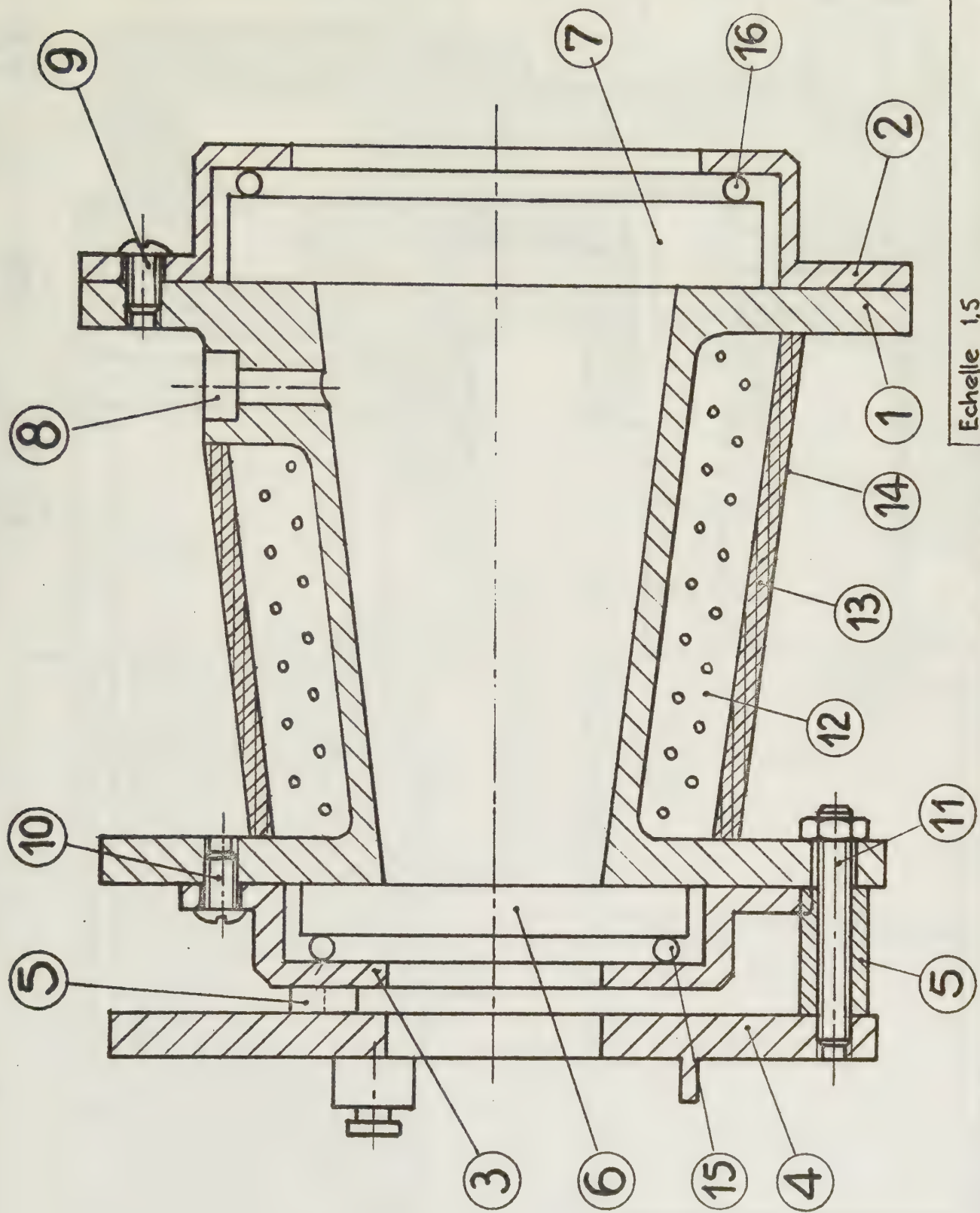
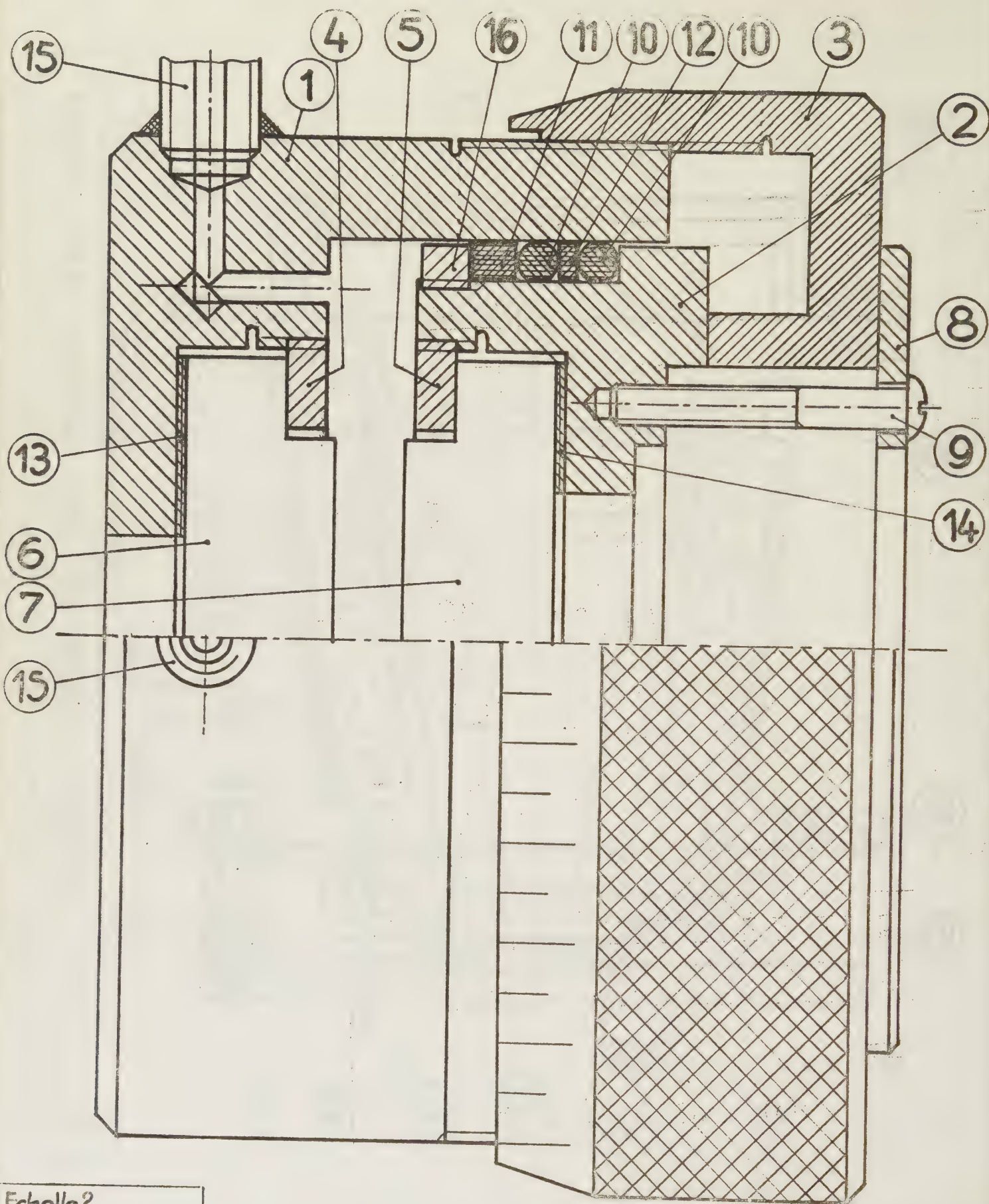


Figure 32 : Cellule en pyrex pour l'analyse infra-rouge



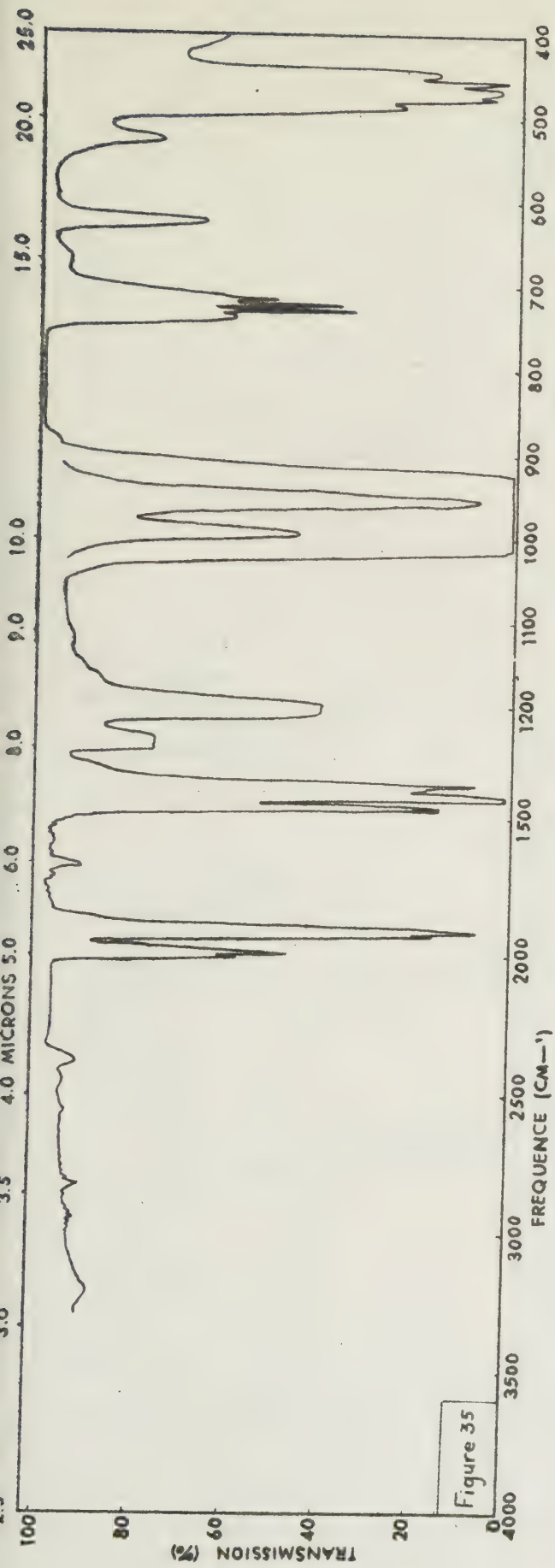
Echelle 1,5

Figure 33 Cellule chauffante pour analyse infra-rouge

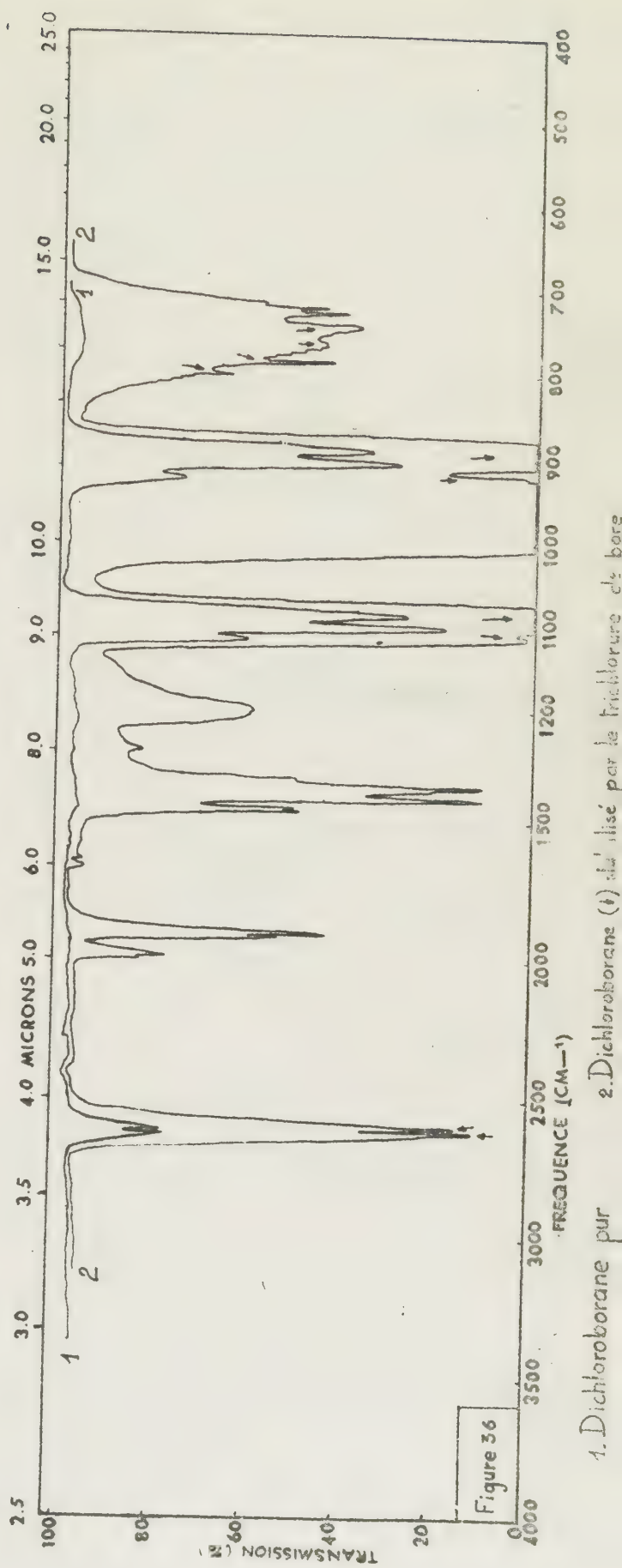


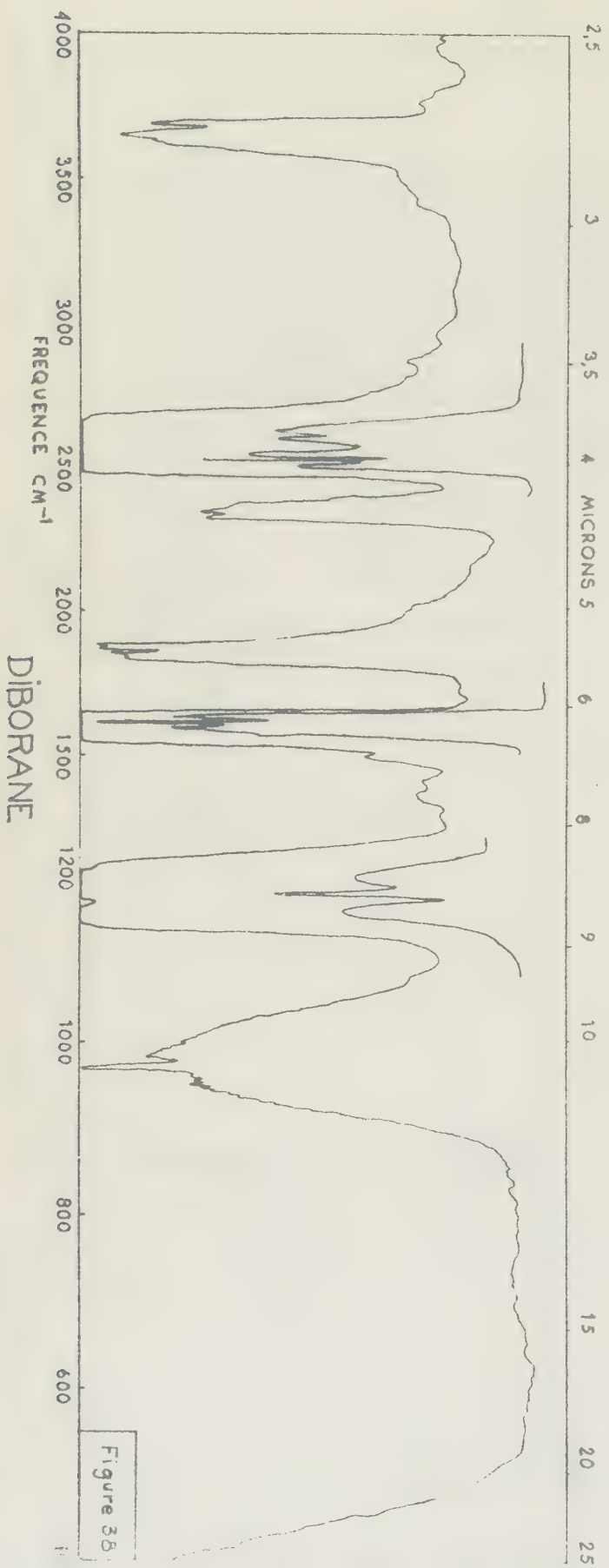
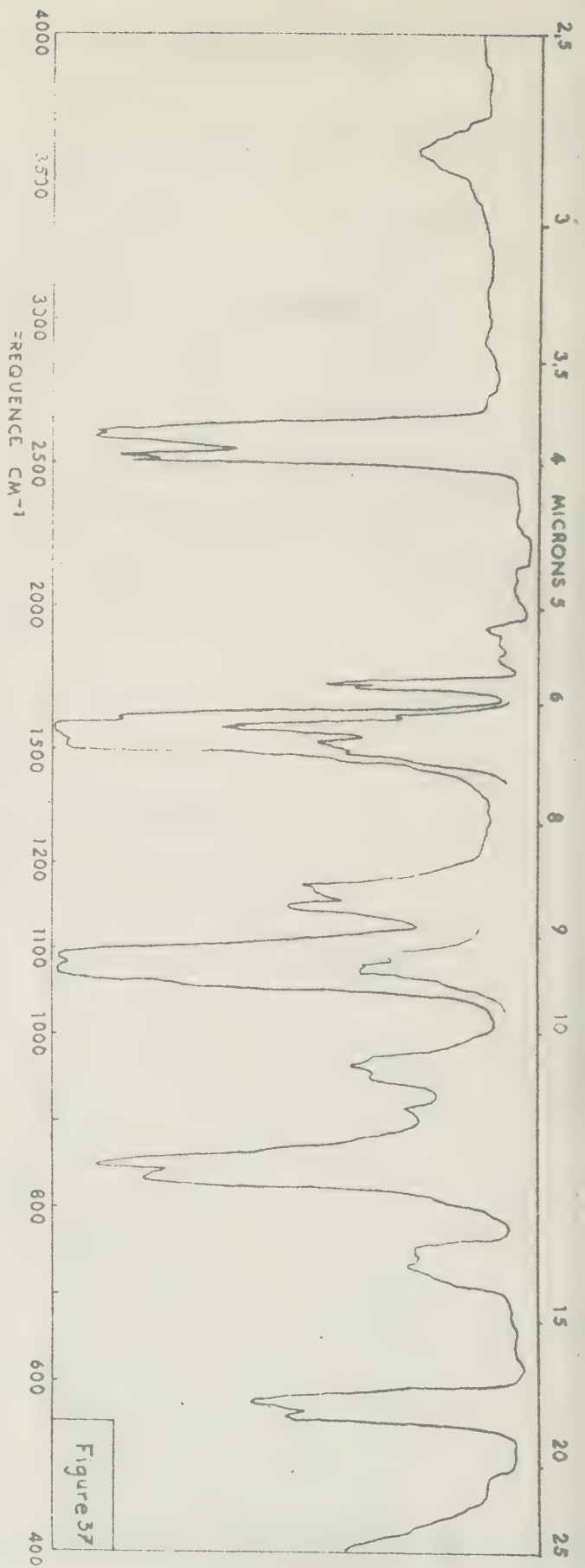
Echelle 2

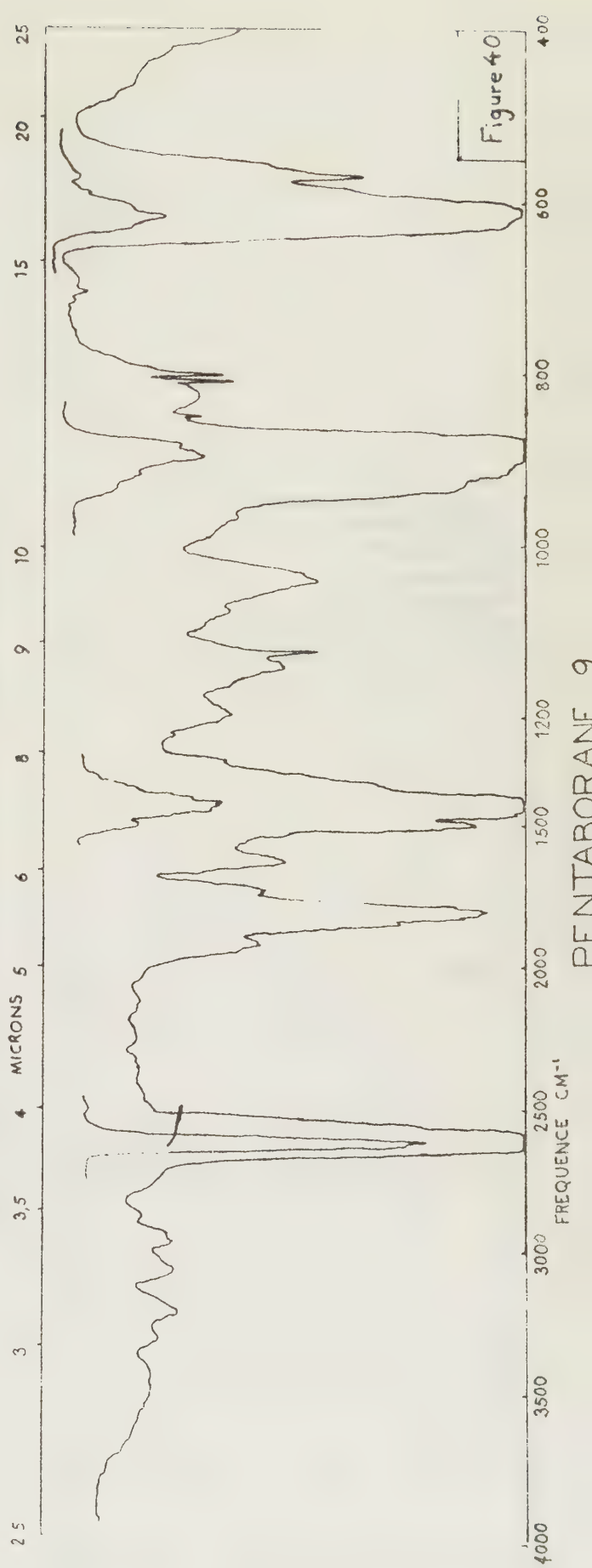
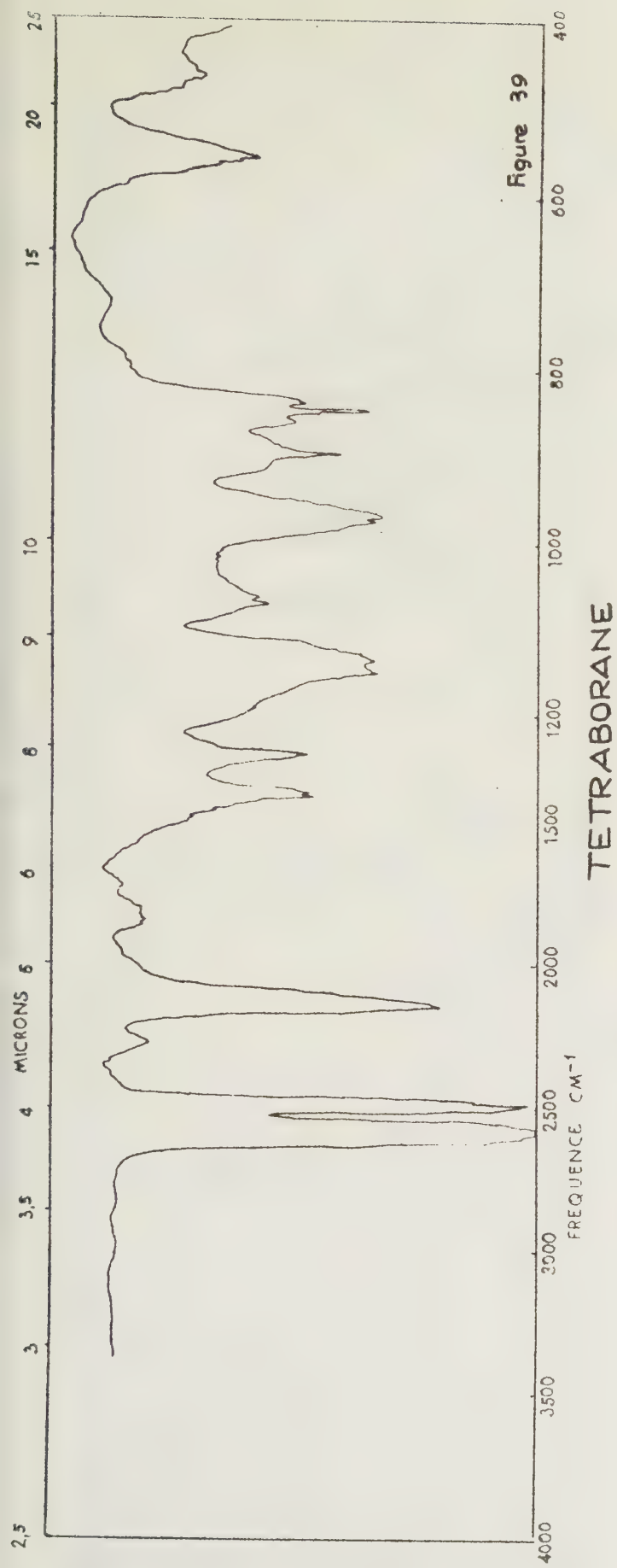
Figure n°34. Cellule pour l'analyse infra-rouge sous pression

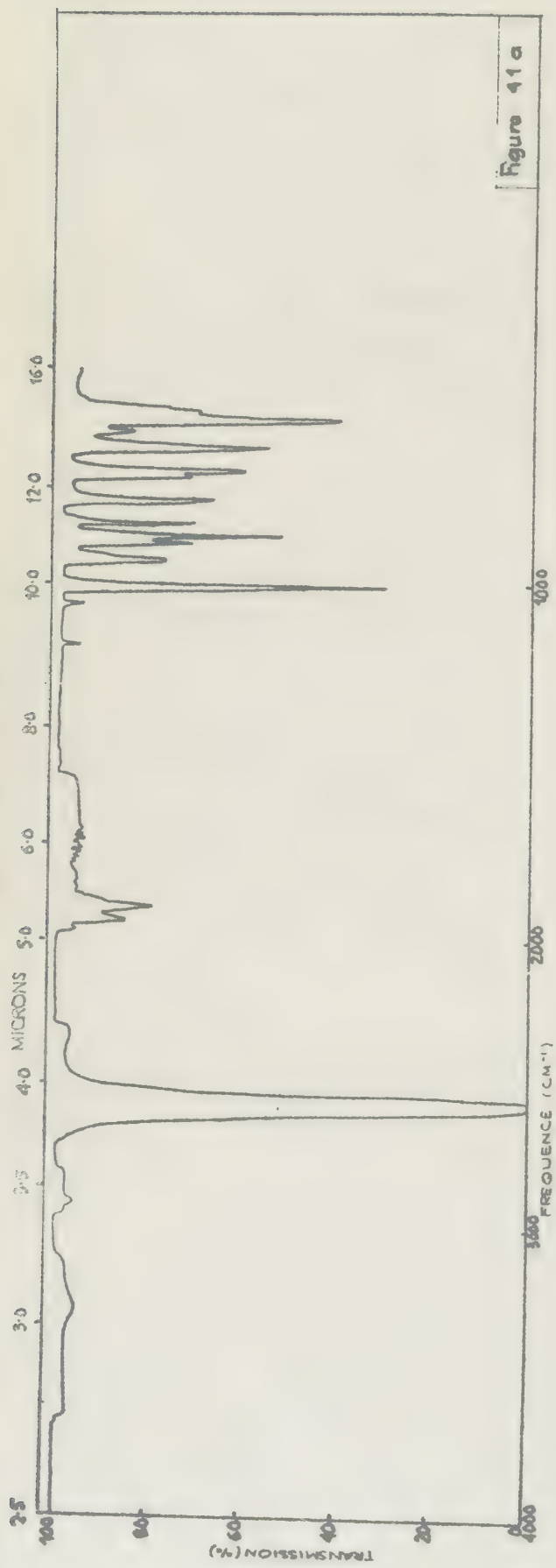


TRICHLORURE DE BORE

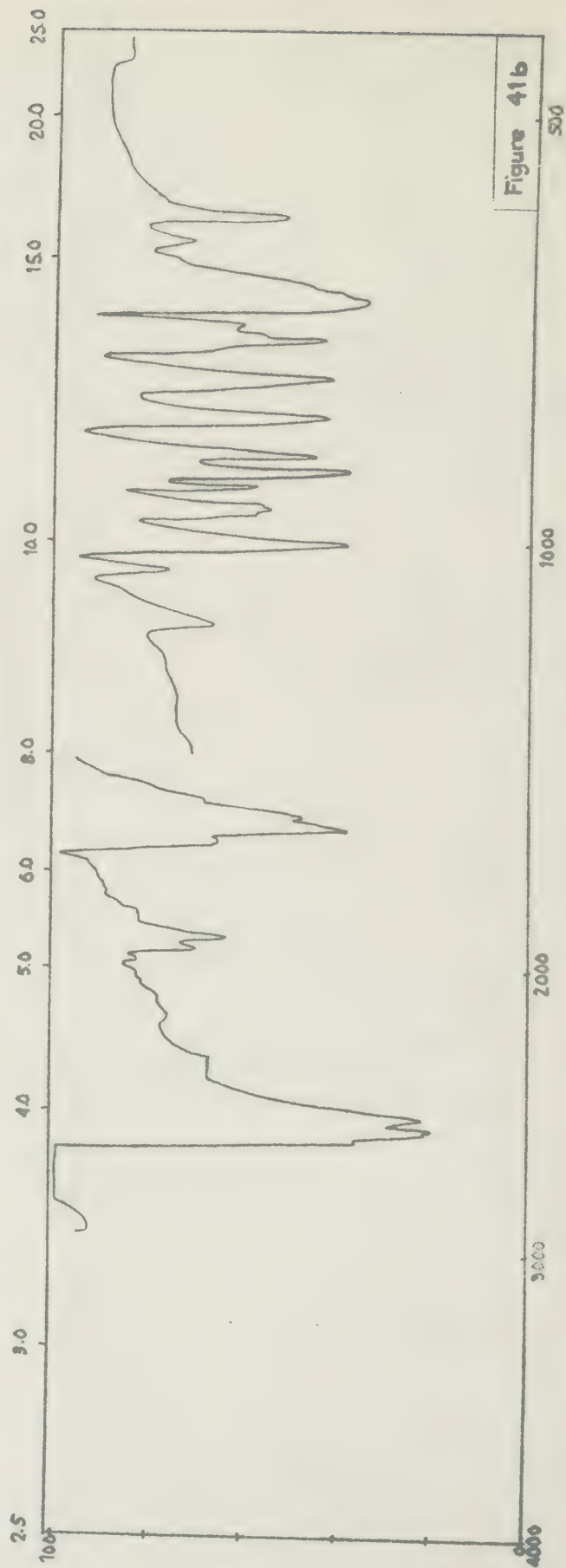




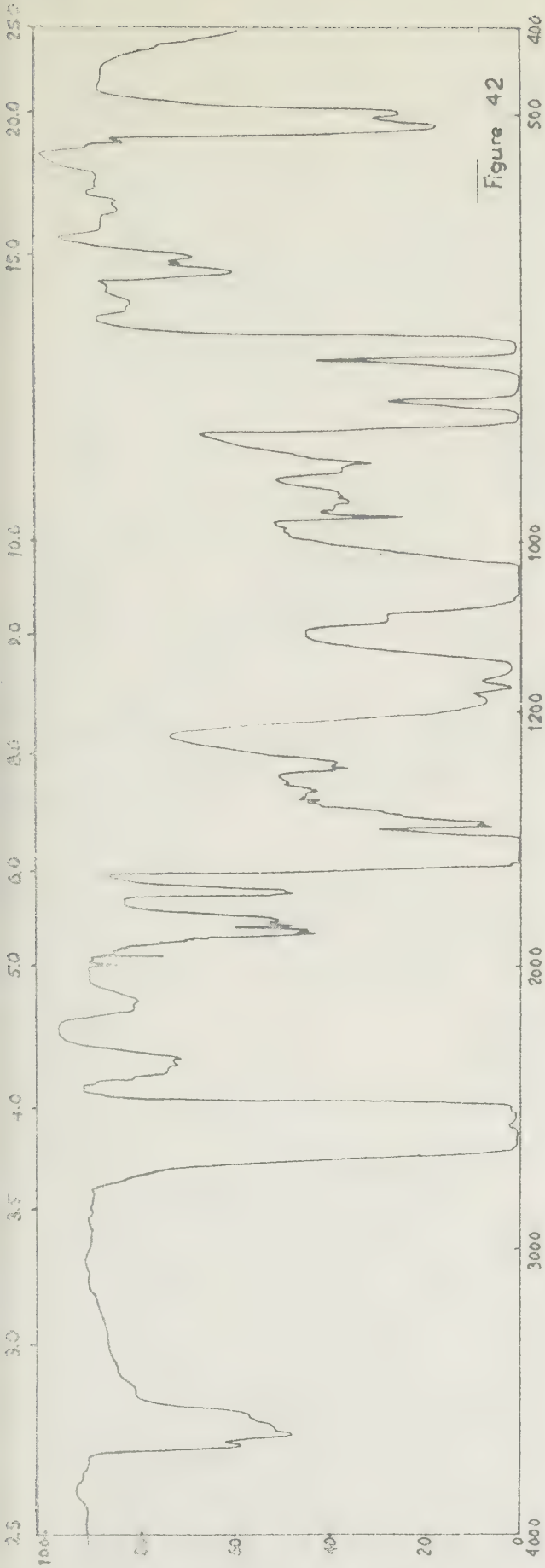




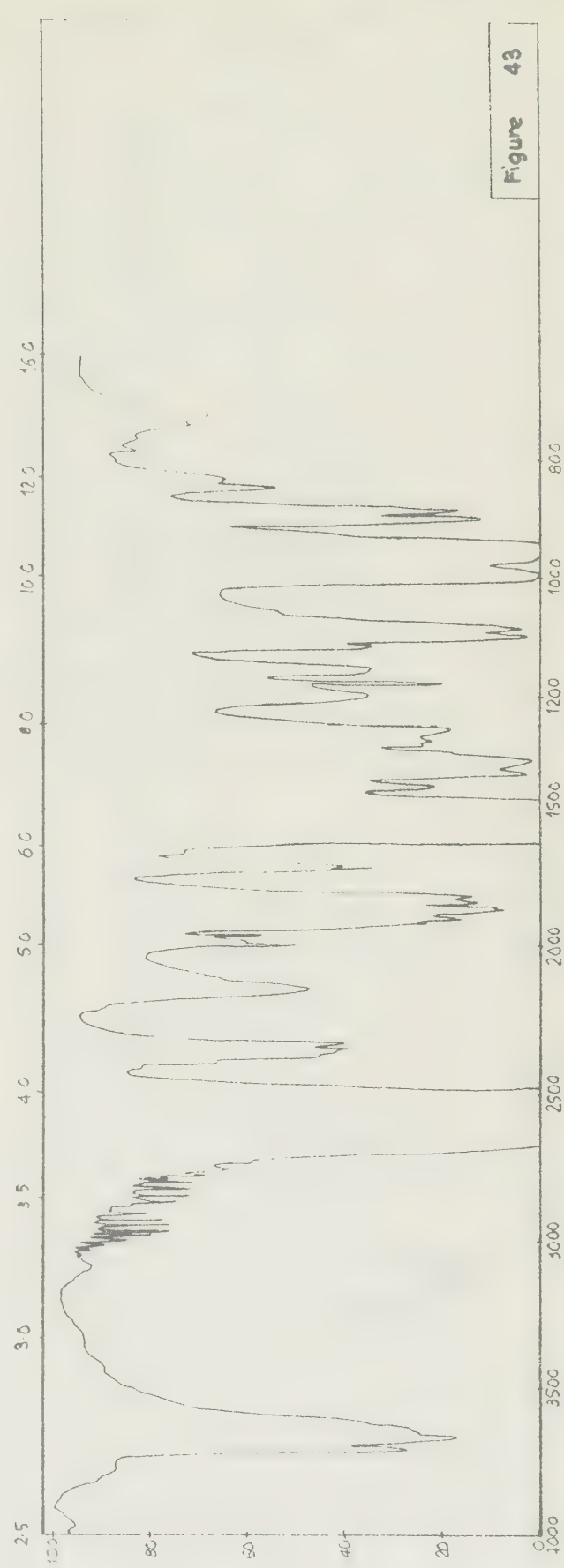
DECABORANE en solution dans le Sulfure de Carbone



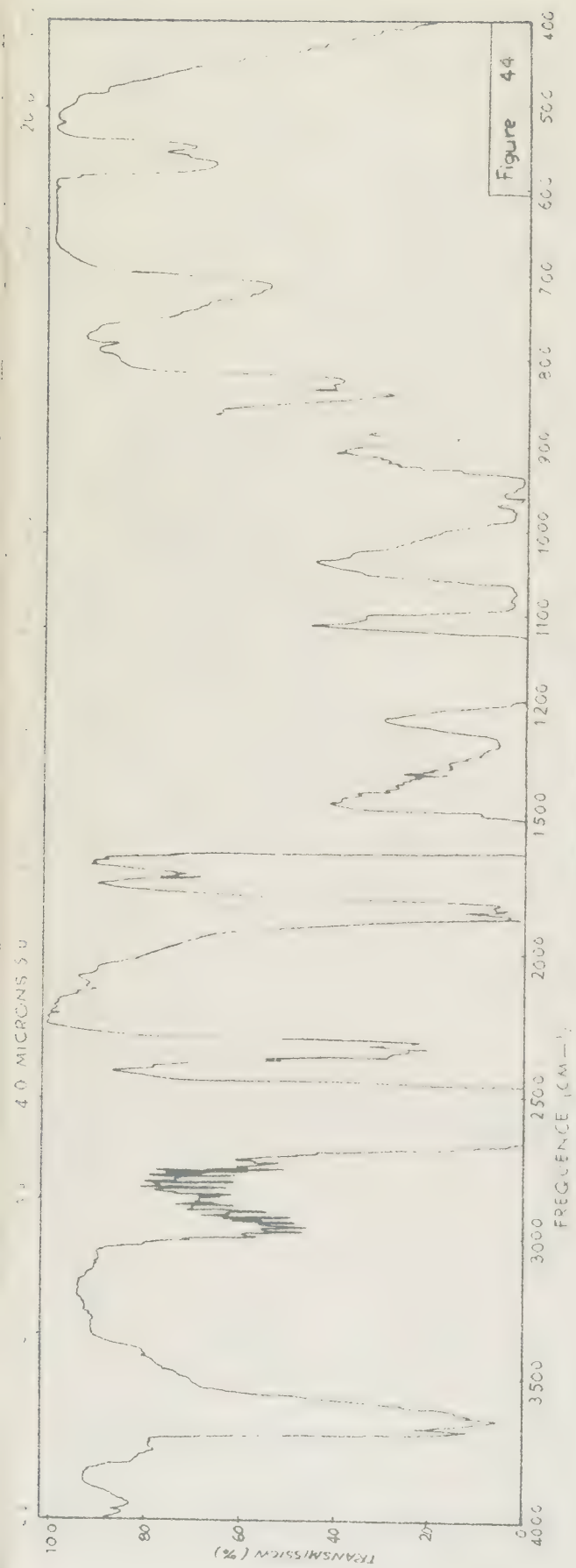
DECABORANE en pastilles de Bromure de Potassium



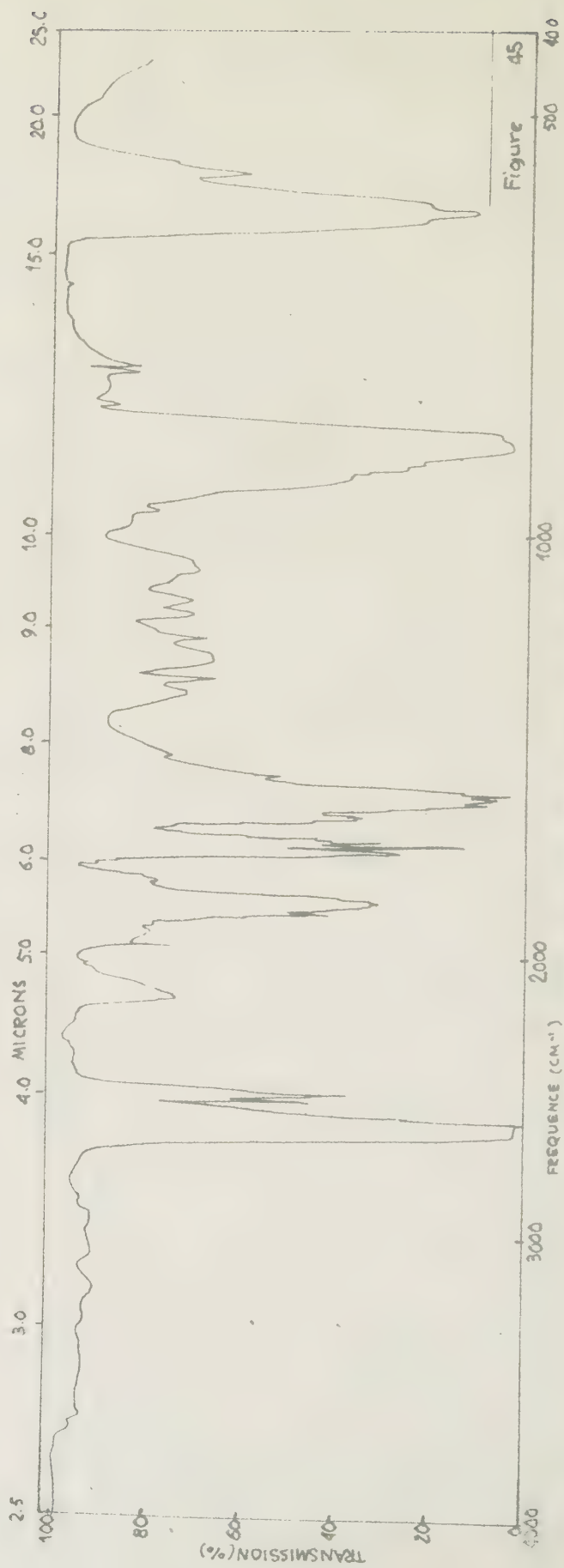
REACTION du DIBORANE sur le BROMURE de BORE



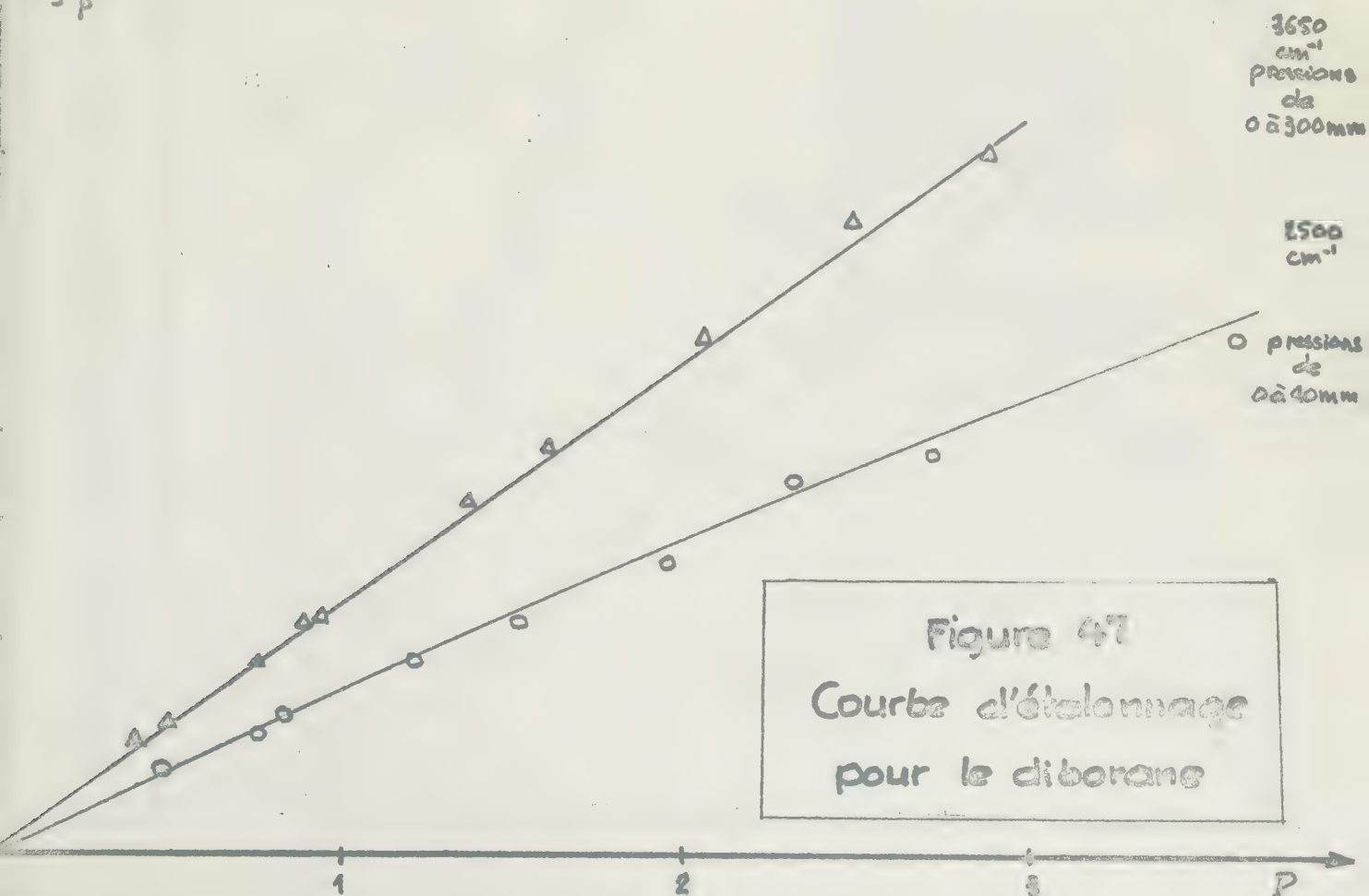
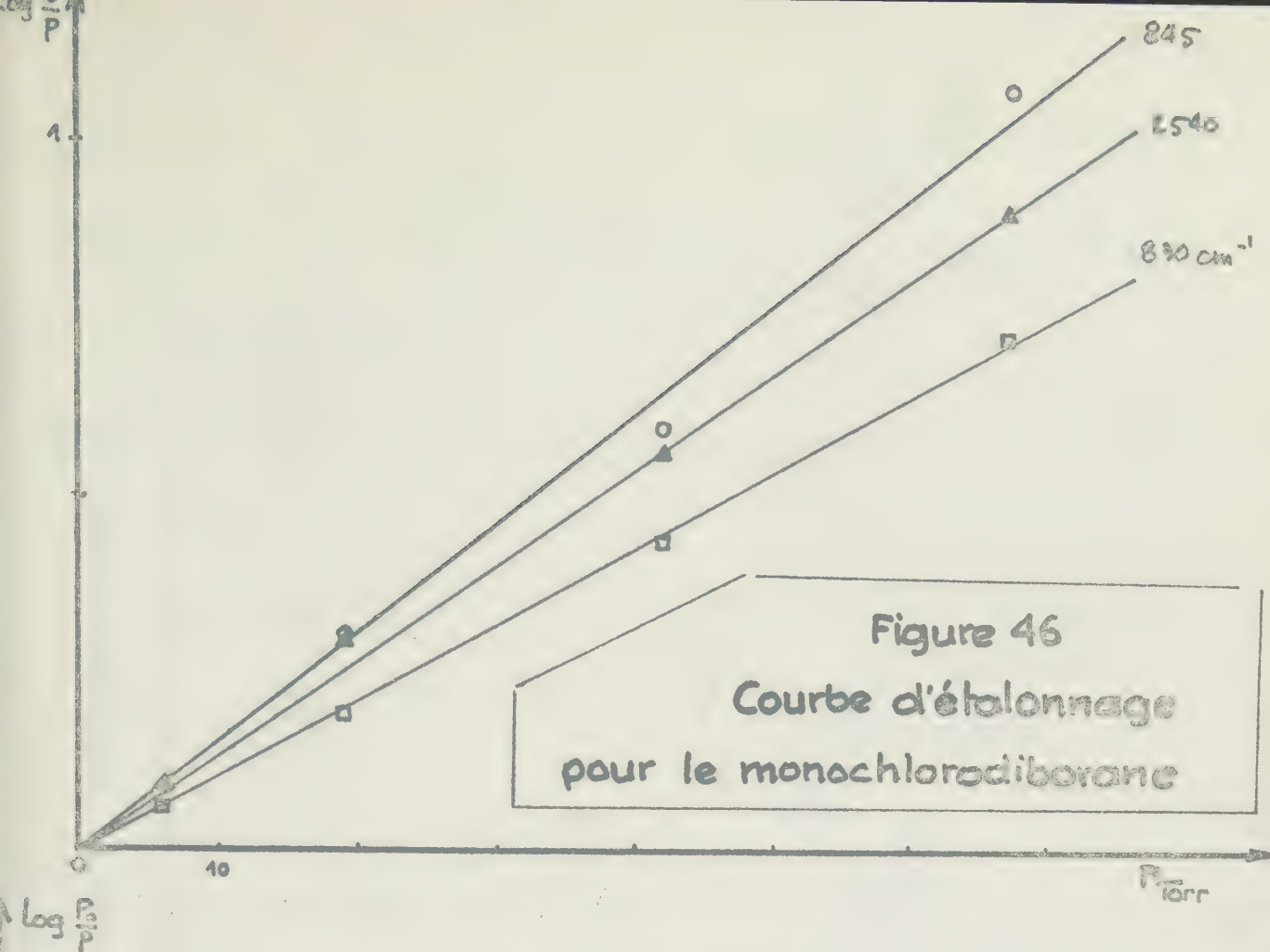
REACTION du DIBORANE sur l'ACIDE CHLORHYDRIQUE



PRODUITS de la REDUCTION du CHLORURE de BORE



MELANGE de DIBORANE, TETRABORANE et PENTABORANE-9



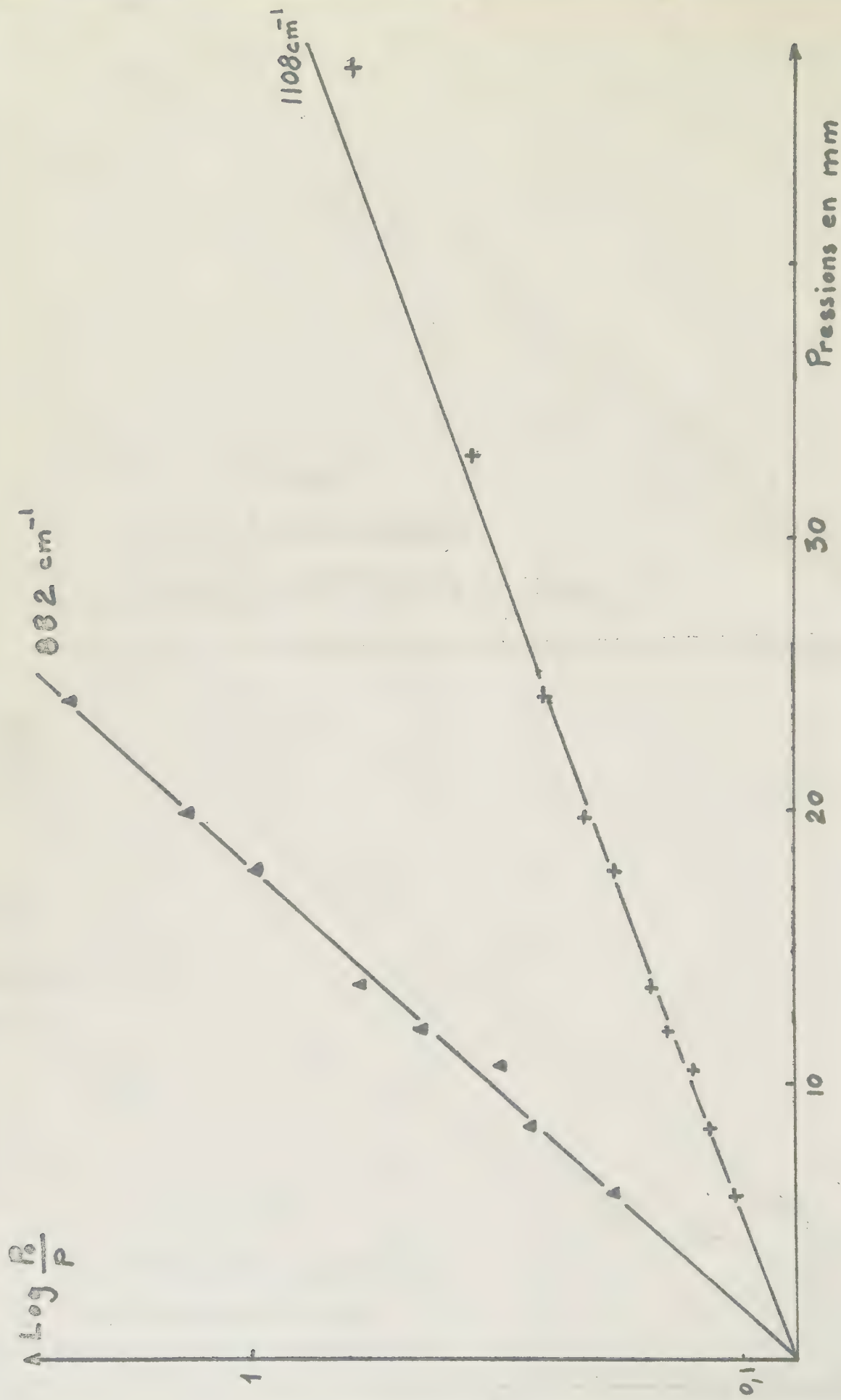


Figure 40 Courbes d'étalonnage pour le dichloroborane

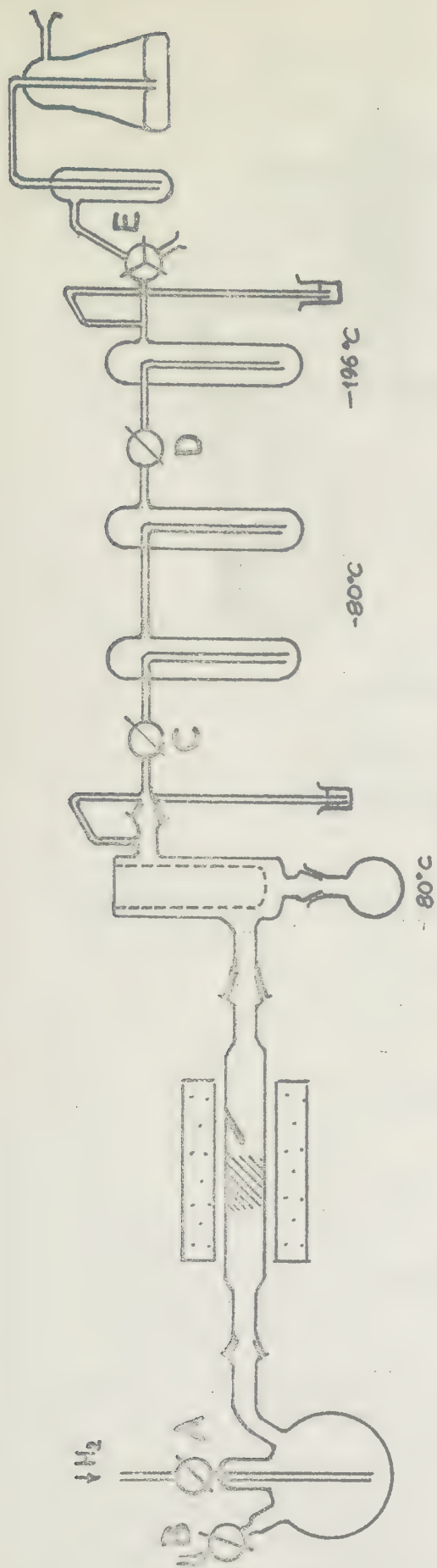


Figure 49

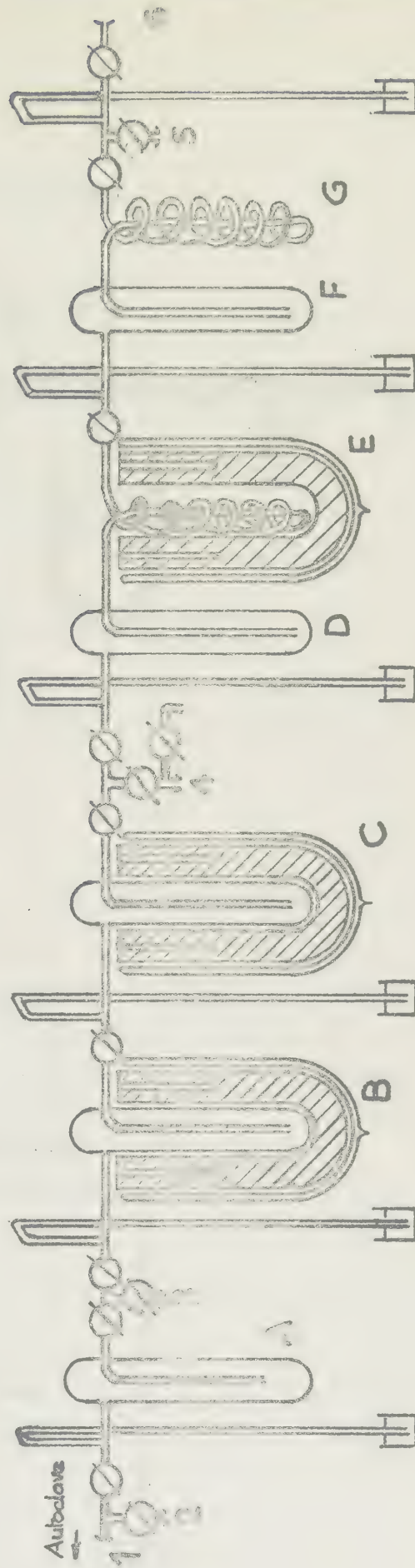


Figure 50

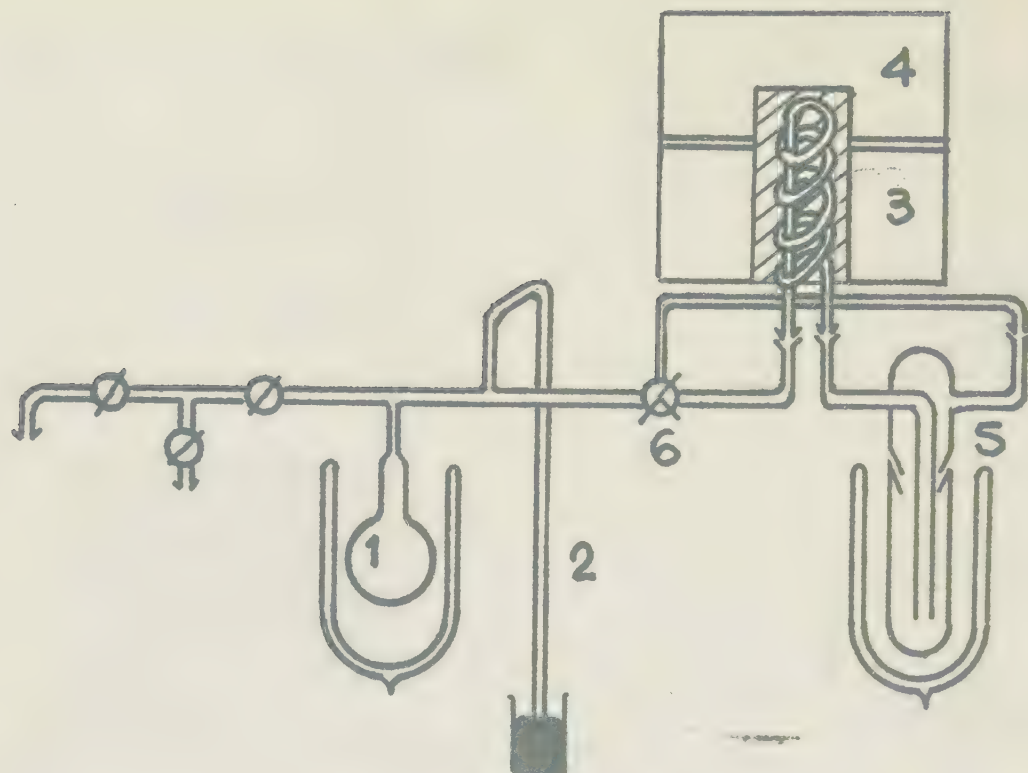


Figure 51

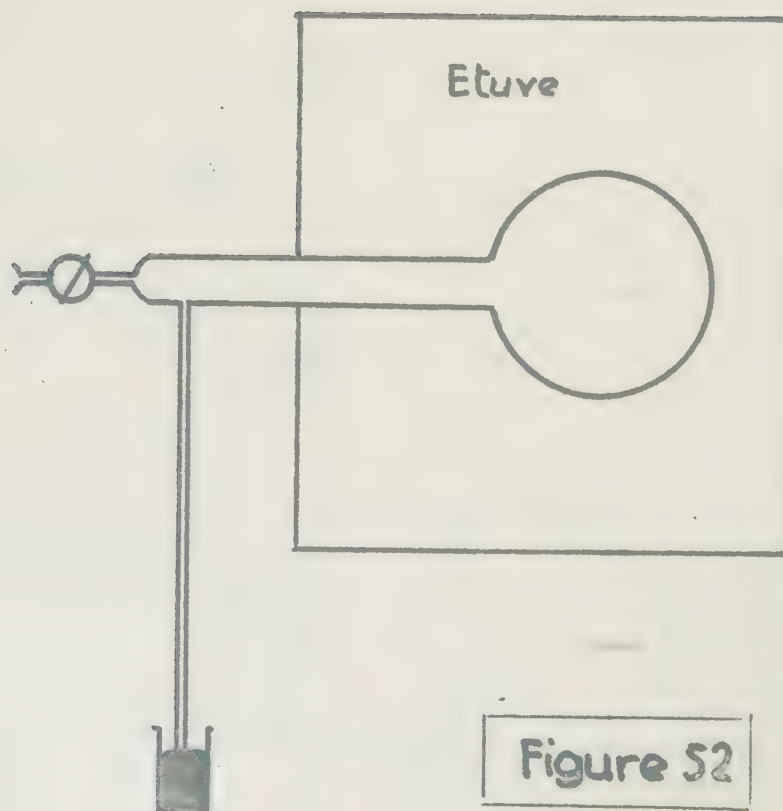


Figure 52

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : METHODES ANALYTIQUES	11
Chromatographie en phase gazeuse	15
Spectrophotométrie infrarouge	55
Analyse de la phase solide	71
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDE DE LA PREPARATION DU DIBORANE	75
Réduction de l'ester triméthylborique.....	77
Réduction du trichlorure de bore	85
" " trifluorure de bore	98
" " tribromure de bore	98
<u>CHAPITRE III</u> : ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DU DIBORANE	101
Pyrolyse	103
Réaction avec l'acide chlorhydrique	109
" " le trichlorure de bore	114
" " " tribromure de bore	116
" " " trifluorure de bore	117
CONCLUSIONS	119
BIBLIOGRAPHIE	123
TABLEAUX ET FIGURES	129



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'ETUDE DES COMPOSES MINERAUX DU PHOSPHORE PAR RESONANCE
MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Vu :

Les membres du Jury,

MM. PARIS Président

CUEILLERON

COHEN-ADAD Examineurs

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 22 juin 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

REUNION 1952

THE REUNION OF THE FRENCH IN THE FRENCH

Propositions de loi de 1952

LETTRE DE CORDON ROUGE AU PRESIDENT DE LA REPUBLIQUE
L'ASSISTANT SOCIAL

Voici le rapport :

Le rapport de la Commission des
Enquêtes,

1. L'ASSISTANT

Voici :

Les membres du jury,

Le jury,

CONCLUSION

CONCLUSION

CONCLUSION

Voici le rapport de la Commission des Enquêtes :

Le rapport de la Commission des Enquêtes

Le rapport

Le rapport de la Commission des Enquêtes

1. L'ASSISTANT

